



Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie

Amandine Rojo

► To cite this version:

Amandine Rojo. Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie. Sciences de la Terre. INSA de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013ISAR0024 . tel-01249532

HAL Id: tel-01249532

<https://theses.hal.science/tel-01249532>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Résumé

Les travaux s'inscrivent dans le cadre de la protection contre la propagation d'incendie. On distingue les protections actives, regroupant l'ensemble des actions allant de la détection d'un incendie à l'intervention des secours, des protections passives parties intégrantes de la structure des bâtiments. Ces protections peuvent être appliquées directement sur les structures à protéger par projection, ou venir les recouvrir au moyen de panneaux plus ou moins épais assemblés. L'assemblage de panneaux permet également de former des conduits de ventilation ou de désenfumage.

Les travaux entrepris portent sur la caractérisation du comportement de matériaux minéraux dédiés à la construction sous chargement thermique sévère. Le cas de liants hydratés homogènes fortement perméables est particulièrement étudié et les matériaux à base de sulfate de calcium en est l'illustration. En effet, la faible conductivité thermique et la capacité de chaleur latente du plâtre représentent des critères importants pour limiter dans le temps les transferts thermiques. Cependant, son utilisation est limitée par ses faibles propriétés mécaniques.

Afin d'identifier et de comprendre les différents mécanismes entrant en jeu lors d'une élévation de température de type incendie, une caractérisation multi-échelle a été développée sur des matériaux à base de gypse. Les travaux sont réalisés avec un plâtre pris fabriqué à partir d'un hémihydrate β naturel gâché à l'eau.

A la micro-échelle, la composition du produit de base et ses propriétés thermiques ont été étudiées. Une attention particulière a été portée à l'identification des cinétiques de changements de phases.

A la méso-échelle, une caractérisation mécanique et structurale est réalisée à température ambiante. Des essais thermogravimétriques sont également développés : (i) sur des échantillons cylindriques en condition isotherme, ce qui permet d'y associer une analyse dilatométrique et une caractérisation après refroidissement des résistances mécaniques et de la porosité ; (ii) sur des échantillons sphériques, à rampe de chauffe imposée, pour étudier les cinétiques de transferts pour une chauffe isotrope. Le rôle de la micro-échelle est mis en avant pour chaque configuration.

A la macro-échelle, nous travaillons avec des panneaux plans dont une des faces est sollicitée thermiquement par élévation de température normalisée : ISO 834. La configuration d'étude est horizontale. Une caractérisation du comportement thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique est alors mise en oeuvre. L'analyse du comportement espace-temps permet de distinguer l'influence de la température dans l'avancement de la déshydratation mais également le rôle des vitesses de chauffe et de la micro-échelle.

Ces travaux se terminent par la caractérisation multi-échelle de mélanges plâtre-fumée de silice. Ces formulations permettent notamment d'améliorer la tenue du matériau à haute température et ainsi de prolonger la durée de protection.

Abstract

The presented works is part of the study of protection against fire propagation. Two kinds of protections are distinguished: active protection, from detection to help the interventions of the firemen and passive protection. Passive protection is directly linked to the building structure. This protection can be directly applied to the structures to protect by projection or can be used under panel-forms to recover them. The layout of those panels can constitute ventilation ducts and smoke extraction ducts.

Present research works focuses on the characterisation of the behaviour of mineral materials dedicated to the construction under severe thermal load. Homogeneous hydrated and highly permeable binders are particularly studied like material based on calcium sulphate. Indeed, the low thermal conductivity and the capacity of latent heat of the plaster are important criteria to delay the thermal transfers. However, its use is limited due to its low mechanical properties.

To identify and understand mechanisms involved during a fire event, a multi-scale characterisation is developed with the use of gypsum-based materials. Works have been undertaken with gypsum, prepared from a natural β -hemihydrate mixed with water.

At micro-scale, the composition of raw material and its thermal properties are studied. A particular attention was carried out the identification of the kinetics of phases transitions.

At meso-scale, mechanical and structural characterisations are carried out at room temperature. Thermo-gravimetric tests are also developed: i) on cylindrical samples under isothermal condition. Shrinkage properties are analysed and, after cooling, a characterisation of the mechanical resistances and the porosity are carried out; ii) on spherical samples, with imposed heating rate, to study the transfer kinetics under isotropic temperature increase. The contribution of micro-scale is highlighted for each configuration.

At macro-scale, investigations are done with plasterboard from which one face is exposed to a normalized temperature rise (ISO 834). The retained configuration is horizontal. The behaviour is described by a combined study of thermal, hydric, chemical, structural and mechanical properties. The space-time behaviour analysis allows distinguishing the influence of the temperature on the dehydration progress but also the influence of the heating rate and the micro-scale.

The last part is dedicated to a multi-scale characterisation of plaster and silica fume mixtures. Those formulations allow in particular to improve the fire behaviour of the material and so to extend the duration of protection.

Thèse

2013

Amandine ROJO

THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES
Spécialité : Génie civil

présentée par

Amandine ROJO

ECOLE DOCTORALE : SDLM

LABORATOIRE : LGCGM – ISCR/CSM-INSA

Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie

Thèse soutenue le 04.10.2013
devant le jury composé de :

Laurent Guillaumat

Professeur à l'ENSAM Angers / Président / Rapporteur

Nicolas Burlion

Professeur à Polytech'Lille / Rapporteur

Albert Noumowé

Professeur à l'Université de Cergy Pontoise/ Rapporteur

Daniel Bougeard

Enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai / Examinateur

Olivier Guillou

Professeur à l'INSA de Rennes / Co-directeur de thèse

Yannick Mélinge

Professeur à l'Université de Cergy Pontoise / Directeur de thèse

Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie

Amandine Rojo



En partenariat avec



Remerciements

Au terme de cette thèse, je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Yannick Mélinge et Olivier Guillou mes directeurs de thèse pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Merci, pour votre patience, vos conseils et votre soutien.

Je remercie également Daniel Bougeard, Nicolas Burlion, Laurent Guillaumat et Albert Noumowé d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire LGCGM et de l'équipe ISCR-MI INSA pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, sans oublier les Olnica et les I-KR ... Merci à tous pour ces moments de partages, d'échanges, pour vos conseils, pour votre aide.

Merci à Claire Roiland et Laurent Le Pollès pour m'avoir initiée aux techniques de caractérisation par RMN. Merci à Laurence Oueghbbi et Isabelle Marlart pour m'avoir accueillie à l'école de chimie. Merci à Emmanuel Véron pour la réalisation de diffractogrammes à hautes températures. Merci à Allain Crave, Dimitri Lague et Jean-Jacques Kermarrec pour la réalisation des essais de déformation. Merci aux personnels du CCM pour leur investissement et leur réactivité.

Enfin, je tiens à remercier toutes ces personnes œuvrant dans l'ombre sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour, mes amis, ma famille.

Merci à vous mes p'tits points positifs d'avoir toujours été là, envers et contre tout.

Comment ne pas remercier, mon remonteur de moral préféré qui dans toutes circonstances a su me redonner le sourire et la force de continuer.

Ma Mamaself family merci pour ces instants partagés et cette amitié indéfectible.

Merci à toute ma famille pour leur soutien dans les bons comme dans les mauvais moments.

Merci à Machkour pour avoir été là, m'avoir supportée pendant ces longues années.

C'est une page qui se tourne mais je n'oublierais jamais votre présence à mes côtés.

Sommaire

Sommaire	3
Nomenclature	7
Introduction	9
Chapitre I Etude bibliographique	11
I.1 Du gypse au plâtre	11
I.1.1 Le gypse	12
I.1.2 Production de matériaux à base de plâtre	13
I.1.3 Système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$	15
I.1.3.1 Le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	16
I.1.3.2 Les sous-hydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	18
I.1.3.3 L'anhydrite III (CaSO_4)	20
I.1.3.4 L'anhydrite II (CaSO_4)	21
I.1.3.5 L'anhydrite I (CaSO_4)	23
I.1.4 Comportement mécanique du plâtre	23
I.1.4.1 La prise du plâtre	23
I.1.4.2 Influence des modificateurs de prise sur les propriétés mécaniques	24
I.1.4.2.1 Conditions de synthèse	24
I.1.4.2.2 Adjuvants	25
I.1.4.2.3 Porosité	25
I.2 Protection incendie	28
I.2.1 Test d'accréditation	28
I.2.1.1 Courbes de température	28
I.2.1.2 Essais de comportement au feu	29
I.2.1.2.1 Réaction au feu	29
I.2.1.2.2 Résistance au feu	30
I.2.2 Techniques de caractérisation.	31
I.2.2.1 Mise en œuvre d'essais de type incendie	31
I.2.2.2 Essais de caractérisations à hautes températures	34
I.2.2.2.1 Changement de système cristallin	36
I.2.2.2.2 Evolution massique $\Delta m/m_0$	36
I.2.2.2.3 Dilatométrie $\Delta l/l_0$	37
I.2.2.2.4 Masse volumique ρ	39
I.2.2.2.5 Conductivité thermique λ	39
I.2.2.2.6 Capacité calorifique et enthalpie de réaction	41
I.2.2.2.6.1 Capacité calorifique C_p	42
I.2.2.2.6.2 Enthalpie de réaction ΔH	42
I.2.2.2.7 Porosité	43
I.2.2.2.8 Perméabilité	43
I.2.2.2.9 Résistance mécanique	44
I.2.2.3 Développement de modèle numérique	46
I.3 Conclusion et orientations des travaux	47
Chapitre II Moyens de caractérisation et protocoles expérimentaux	49
II.1 Echantillonnage	49
II.1.1 Eprouvettes de petites dimensions	50
II.1.1.1 Eprouvettes cylindriques de diamètre 8mm et de hauteur 10 mm.	50
II.1.1.2 Eprouvettes sphériques de 40 mm de diamètre	50
II.1.2 Préparations d'éprouvettes de grandes dimensions	51

II.1.2.1	Eprouvettes 4 x 4 x 16 cm ³	51
II.1.2.2	Eprouvettes cylindriques	51
II.1.2.3	Eprouvettes 90 x 160 x 40 mm ³	52
II.1.2.4	Plaques de plâtre	52
II.2	Caractérisation à la micro-échelle	53
II.2.1	Diffraction des rayons X à température ambiante (DRX) et thermiquement dépendante (TDXD)	53
II.2.2	Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles ATD/ATG	54
II.2.3	Calorimétrie différentielle à balayage - DSC (Differential Scanning Calorimetry)	54
II.2.4	Résonnance magnétique nucléaire	56
II.2.5	Analyse granulométrique	56
II.2.6	Microscope électronique à balayage (MEB)	56
II.3	Caractérisation à la méso-échelle	57
II.3.1	Porosité	57
II.3.2	Perméabilité	57
II.3.3	Conductivité thermique	58
II.3.4	Résistance mécanique	58
II.3.4.1	Essai de flexion 4 points	58
II.3.4.2	Essai de compression	59
II.3.5	Comportement de cylindres soumis à une condition de température isotherme	59
II.3.5.1	Four	59
II.3.5.2	Suivi thermique	60
II.3.5.3	Mode opératoire	61
II.3.6	Analyse thermogravimétrique à la macro-échelle	61
II.3.6.1	Four	62
II.3.6.2	Suivi thermique	62
II.3.6.3	Suivi massique	62
II.3.6.4	Mode opératoire	62
II.4	Caractérisation à la macro-échelle : Etude du comportement de panneau soumis à une sollicitation thermique de type incendie	63
II.4.1	Instrumentation	64
II.4.1.1	Four	64
II.4.1.2	Suivi thermique	64
II.4.1.3	Mesure du flux radiatif	65
II.4.1.4	Suivi hydrique	65
II.4.1.5	Etude des déformations	66
II.4.2	Déroulement d'un essai	66
II.4.3	Caractérisation à froid	67
II.4.3.1	Découpe de la plaque	67
II.4.3.2	Mesure de la teneur en eau	68
II.4.3.2.1	Mesure à 200°C	68
II.4.3.2.2	Mesure par ATD/ATG	69
II.4.3.2.3	Détermination de la proportion de chacune des phases	69
II.4.4	Calibration flux-température des images infrarouges	69
Chapitre III	Caractérisation des matériaux de base	73
III.1	Caractérisation microstructurale	73
III.1.1	L'hémihydrate Extha Iberica	73
III.1.2	Le plâtre pris	76
III.1.3	Caractérisation par RMN du solide	82
III.2	Cinétique de conversion à l'état solide.	89
III.2.1	Modèles cinétiques	91
III.2.2	Modèles de nucléation	92

III.2.2.1	Modèles basés sur l'ordre de réaction	93
III.2.2.2	Modèles de nucléation et de croissance	94
III.2.2.2.1	Modèles basés sur une loi puissance	94
III.2.2.2.2	Modèle de Avrami-Erofeev	95
III.2.2.2.3	Modèle autocatalytique	95
III.2.2.3	Modèles de contraction géométrique	96
III.2.2.4	Modèle de diffusion	97
III.2.2.5	Modèle de diffusion et de contrôle géométrique	97
III.2.2.6	Modèle général	99
III.2.3	Travaux existants	100
III.2.4	Analyse paramétrique	103
III.2.5	Résultats	109
III.2.5.1	Déshydratation du gypse	110
III.2.5.1.1	Etude à partir des données ATG	110
III.2.5.1.2	Etude à partir des données DSC	114
III.2.5.2	Transition de phases anhydrite III – anhydrite II	116
III.2.5.3	Décarbonatation de la calcite	117
III.3	Conclusion	119
Chapitre IV	Comportement du plâtre pris à échelles intermédiaires	121
IV.1	Etude du comportement dilatométrique du plâtre à la méso-échelle	121
IV.1.1	Masse	122
IV.1.2	Dilatométrie	126
IV.1.3	Masse volumique	129
IV.1.4	Porosité	130
IV.1.5	Contrainte limite à la rupture	131
IV.1.6	Conclusion	133
IV.2	Comportement thermogravimétrique du plâtre pris	138
IV.2.1	Etat des sphères	138
IV.2.2	Comportement massique	140
IV.2.3	Comportement thermique	141
IV.2.4	Analyse thermogravimétrique	147
IV.2.1	Conclusion	151
IV.3	Caractérisation méso-macro à l'état solide. Influence du taux de gâchage E/P	152
IV.3.1	Conductivité thermique	152
IV.3.2	Porosité et masse volumique	152
IV.3.3	Comportement mécanique	154
IV.3.4	Perméabilité	158
IV.3.5	Conclusion	159
IV.4	Conclusion	159
Chapitre V	Comportement à l'échelle macroscopique Caractérisation à l'échelle d'un élément de structure soumis à une élévation de température de type incendie	161
V.1	Caractérisation d'une plaque de 40 mm d'épaisseur soumise à une condition de température normalisée ISO 834	161
V.1.1	Transfert thermique	161
V.1.1.1	Au sein de la plaque – zone de conduction	161
V.1.1.2	Zone de convection au droit de la face froide	166
V.1.1.3	Carte de température surfacique de la face froide.	168
V.1.2	Transferts hydrique et chimique	171
V.1.2.1	Transfert hydrique	172
V.1.2.2	Transfert chimique	173
V.1.2.3	Transfert thermo-hydro-chimique	178

V.1.2.4	Suivi massique	179
V.1.3	Comportement mécanique	183
V.1.3.1	Caractérisation microstructurale	183
V.1.3.2	Comportement macroscopique	189
V.1.3.2.1	Déformation des panneaux	189
V.1.3.2.2	Etude de la fissuration de la face chaude vers la face froide	190
V.2	Effet de l'épaisseur	198
V.3	Conclusion	212
Chapitre VI Influence de la formulation : Cas d'un mélange fumée de silice/plâtre.		215
VI.1	Préparation des échantillons	215
VI.2	Caractérisation microstructurale	216
VI.2.1	Fumée de silice	216
VI.2.2	Mélange fumée de silice/plâtre	217
VI.3	Caractérisation à la méso-échelle	219
VI.3.1	Eprouvettes cylindriques	220
VI.3.1.1	Masse	220
VI.3.1.2	Comportement dilatométrique	222
VI.3.1.3	Masse volumique	224
VI.3.1.4	Porosité	226
VI.3.1.5	Contrainte limite à la rupture en compression	227
VI.3.2	Eprouvettes 4 x 4 x 16 cm ³	229
VI.4	Etude du comportement d'un panneau soumis aux conditions incendies.	233
VI.4.1	Transferts thermiques	233
VI.4.1.1	Zone de conduction	233
VI.4.1.2	Zone de convection	236
VI.4.1.3	Carte de température surfacique	237
VI.4.1.4	Transferts hydrique et chimique	239
VI.4.2	Comportement mécanique	241
VI.5	Conclusion	244
Conclusion		247
Références bibliographiques		255

Nomenclature

A	Facteur pré-exponentielle	(s ⁻¹)
C _p	Capacité calorifique massique	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
dH/dt	Flux thermique	(W)
dN/dt	Cinétique de nucléation	(s ⁻¹)
dα/dt	Cinétique de transformation chimique	(s ⁻¹)
E	Module d'Young Module d'élasticité	(GPa)
E/P	Taux de gâchage	(-)
E _a	Energie d'activation	(J.mol ⁻¹)
F	Force appliquée	(Pa)
h	Hauteur	(mm)
HR	Humidité relative	(%)
K	Perméabilité	(m ²)
k _i	Constante cinétique d'une étape réactionnelle i	(s ⁻¹)
l	Dimension	(m)
m	Masse	(kg)
N	Avancement de la nucléation	(-)
Ø, d	Diamètre	(m)
P	Pression	(Pa)
Q	Chaleur totale (absorbée ou émise) de la réaction de transformation	(J)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r	Rayon	(m)
s	Solubilité	(g.l ⁻¹)
S	Surface	(m ²)
T	Température	(°C ou °K)
t	Temps	(s)
α	Avancement chimique	(-)
β	Rampe de chauffe	(°K.min ⁻¹)
Δ	Variation	(-)
ΔH	Enthalpie de réaction	(J.kg ⁻¹)
ε	Porosité	(-)
λ	Conductivité thermique	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
μ	Viscosité	
ρ	Masse volumique	(kg.m ⁻³)
σ _c	Contrainte limite à la rupture en compression	(MPa)
σ _f	Contrainte limite à la rupture en flexion	(MPa)
φ _g	Densité de flux de chaleur (terme source)	(W.m ⁻²)
Magnétisme		
B	Champs magnétique	(T)
E	Energie	(J)
h	Constante de Planck	(J.s ⁻¹)
I	Spin nucléaire	(J.s ⁻¹)
m _s	Nombre quantique de spin nucléaire	(-)
γ	Constante gyromagnétique	(C.kg ⁻¹)
δ	Déplacement chimique	(ppm)
μ	Moment magnétique nucléaire	(J.T ⁻¹)
ν	Fréquence de rotation	(s ⁻¹)
σ	Coefficient d'écrantage	(-)
ω	Vitesse angulaire	(rad.s ⁻¹)

Introduction

De tous les accidents et catastrophes auxquels l'homme est confronté, l'incendie reste l'un des fléaux les plus redoutés, les dégâts humains et matériels étant toujours lourds de conséquence. Afin de prévenir ce sinistre, des mesures protectives sont donc mises en place. Dans le domaine de la construction, on distingue les protections actives, qui regroupent l'ensemble des actions allant de la détection d'un incendie à l'intervention des secours, des protections passives qui sont parties intégrantes de la structure des bâtiments. Ces protections peuvent être appliquées directement sur les structures à protéger par projection, ou venir les recouvrir au moyen de panneaux assemblés plus ou moins épais. L'assemblage de panneaux permet également de séparer des espaces et de former des conduits de ventilation ou de désenfumage.

Le choix des matériaux est crucial pour retarder l'élévation de température des structures, permettre l'évacuation des personnes, la sauvegarde des biens et l'intervention des secours. Les matériaux utilisés doivent avant toute commercialisation être validés par des tests d'accréditation. Ces tests étant très onéreux, des études préliminaires sont réalisées par le biais de caractérisations expérimentales à échelles réduites et le développement de modèles numériques fiables.

Lorsqu'ils sont soumis à une élévation de température, les matériaux de protection et l'environnement qu'ils protègent subissent des actions couplées qu'il est nécessaire d'identifier pour comprendre le comportement du matériau dans sa globalité. Ainsi, nous sommes confrontés à un problème couplant des aspects thermiques, chimiques, hydriques et mécaniques, ce qui implique de considérer différentes échelles d'analyses.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse portent sur la caractérisation du comportement de matériaux minéraux dédiés à la construction, sous chargement thermique sévère. Le cas de liants hydratés homogènes et fortement perméables est particulièrement étudié et les matériaux à base de sulfate de calcium en sont l'illustration. En effet, la faible conductivité thermique et la forte chaleur latente du plâtre représentent des atouts importants pour limiter dans le temps les transferts thermiques. Cependant, son utilisation est limitée par ses faibles propriétés mécaniques.

Ces travaux sont menés avec l'objectif d'améliorer les systèmes prédictifs existants, en s'attachant à la compréhension des phénomènes prenant part à un événement de type incendie, tout en validant et améliorant les protocoles expérimentaux déjà disponibles. Afin d'identifier et de comprendre les différents mécanismes entrant en jeu, une caractérisation multi-échelles a été développée sur des matériaux à base de gypse. Les travaux sont réalisés avec un plâtre pris fabriqué à partir d'un hémihydrate β naturel gâché à l'eau.

La présentation de ces travaux s'organise en six parties.

Dans un premier temps, une étude bibliographique est réalisée situant nos travaux dans leur contexte scientifique. Les connaissances relatives au système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sont présentées

d'un point de vue cristallographique. Les propriétés du plâtre en tant qu'élément de construction sont présentées en s'attachant à la caractérisation de son comportement thermique à différentes échelles, ce qui est nécessaire au développement de modèles numériques fiables.

Le second chapitre présente de manière exhaustive les moyens expérimentaux utilisés, améliorés et développés pour les besoins de cette étude. Les méthodologies et protocoles suivis depuis la fabrication des éprouvettes jusqu'au traitement des données y sont également détaillés.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation microstructurale des produits de départ, hémihydrate et plâtre pris, en s'attachant à l'identification des propriétés thermiques. Les cinétiques des différents changements de phases sont analysées et modélisées pour des taux de chauffe représentatifs de sollicitations thermiques de type incendie.

Une caractérisation du plâtre à l'état solide est entreprise dans le chapitre 4. Le comportement mécanique, à froid et après sollicitations thermiques, est établi en utilisant des techniques usuelles. Des tests thermogravimétriques sous sollicitation thermique, isotherme et à rampe de chauffe constante, sont développés pour différentes géométries. Les essais isothermes permettent l'étude combinée des variations massiques, dilatométriques, de la masse volumique, de la porosité et du comportement mécanique résiduel en compression de cylindres. Les études à rampe de chauffe permettent quant à elles d'assurer un suivi thermique et massique simultané sur des sphères.

La cinquième partie est quant à elle dédiée à la caractérisation de panneaux de plâtre de dimensions surfaciques $550 \times 550 \text{ mm}^2$, représentatifs d'éléments de structure. Les plaques sont soumises sur une des faces à une élévation de température normalisée de type incendie (ISO 834). Le comportement des panneaux au cours du temps est alors décrit suivant une approche couplée thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique. La contribution de chacun de ces paramètres ainsi que le rôle de la micro-échelle sont étudiés. La notion de protection est finalement abordée par la variation d'épaisseur.

Enfin, l'influence de la formulation est abordée *via* l'étude de mélanges de plâtre et de fumée de silice. Une étude multi-échelles est réalisée sur les mélanges en utilisant les protocoles de caractérisation développés précédemment. Les effets bénéfiques et néfastes de la fumée de silice sont identifiés.

Ces travaux s'achèvent par une conclusion générale des travaux entrepris et la présentation de perspectives envisagées.

Chapitre I Etude bibliographique

Le plâtre est un des plus anciens matériaux de construction. Les premières traces de son utilisation remontent au néolithique. A l'époque, le plâtre était utilisé comme enduit, seul ou mélangé à de la chaux. Il était souvent utilisé comme support de fresques, de peintures. Le plâtre fut ensuite utilisé, durant l'Egypte ancienne, pour assurer le jointement de blocs de pierres, comme en témoigne la grande pyramide de Khéops. Les romains développèrent son utilisation comme éléments de décoration (sculptures, moulures). Sa facilité de mise en œuvre a permis la réalisation de chefs-d'œuvre architecturaux tels que l'Alhambra.

De par ses propriétés ignifuges, l'utilisation du plâtre en tant qu'enduit se développa et se généralisa au Moyen Âge. En 1667, suite à l'incendie de Londres, un édit de Louis XIV va rendre son utilisation obligatoire en tant qu'enduit intérieur et extérieur pour protéger les constructions de la propagation d'incendie.

Au 19^e siècle, l'invention du four à plâtre a permis l'industrialisation de la production de plâtre. Ce n'est qu'à la fin de ce siècle que les plaques de plâtre font leur apparition aux Etats-Unis. En France, les premières plaques sont produites seulement à la moitié du 20^e siècle.

Aujourd'hui, le plâtre est toujours utilisé comme enduit, comme élément de décoration, mais on le trouve principalement sous forme d'éléments préfabriqués (carreaux, plaques de plâtre). Bien que possédant des propriétés ignifuges, acoustiques ou de régulation thermique très intéressantes, son utilisation est limitée par ses faibles propriétés mécaniques à la réalisation de cloisons séparatrices ou de protection de gaines techniques. Le développement de nouvelles formulations permet d'améliorer les propriétés de ces matériaux et ainsi d'en diversifier l'utilisation [1-5].

Compte tenu du sujet abordé, l'étude de l'endommagement de matériaux à base de plâtre en condition incendie, nous avons orienté la recherche bibliographique pour dresser un état des lieux des propriétés de ce matériau en s'attachant à distinguer différentes échelles de caractérisation. Ainsi successivement nous passons en revue les propriétés à l'état microstructural, où on distingue quelques spécificités de formulation. Ensuite, à la méso-échelle et quasi-macro-échelle, les propriétés de changement de phases, thermiques, physiques et mécaniques sont étudiées. Les acquis en matière de modélisation du comportement thermo-chimique sont finalement abordés avant de présenter les orientations des travaux.

I.1 Du gypse au plâtre

Le plâtre est un sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui est obtenu par le mélange de la poudre de plâtre (sulfate de calcium anhydre (CaSO_4) ou semihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)) et d'eau. Cette poudre est obtenue par le traitement thermique du gypse. Le

gypse est un minéral d'origine naturel (pierre à plâtre) ou synthétique. Le mot plâtre est utilisé par abus de langage pour désigner à la fois la poudre de plâtre et également le produit fini. Nous désignerons dans cette étude par le terme « plâtre » le produit de réhydratation également appelé plâtre pris.

I.1.1 Le gypse

Le sulfate de calcium est présent naturellement dans la croûte terrestre. Il se présente principalement sous deux formes : le gypse, sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et l'anhydrite, sulfate de calcium anhydre (CaSO_4). Ce sont des roches sédimentaires évaporitiques que l'on trouve principalement dans d'anciens bassins lagunaires. Elles se sont formées par la précipitation du sulfate de calcium en solution par évaporation d'eau sursaturée. De par leur origine, de nombreuses impuretés sont présentes dans les minerais de sulfate de calcium comme l'argile, le calcaire, la silice, ... Le gypse est extrait de ces gisements puis acheminé dans des usines de traitement.

Depuis plusieurs décennies, le gypse est également produit par le biais du retraitement de déchets industriels. Suivant leur provenance, on distingue différents produits tels que le phosphogypse, le désulphogypse, le fluorogypse, le borogypse ou le titanogypse. Actuellement, seules les industries de retraitement du phosphogypse et du désulphogypse sont économiquement viables.

Le phosphogypse est produit par l'industrie des engrais phosphatés, lors de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate naturel (I-1).



La quantité mondiale de phosphogypse produite est conséquente. Cependant, de nombreuses impuretés sont présentes et peuvent être néfastes à son utilisation en tant que plâtre. De plus, le phosphogypse nécessite un séchage car sa teneur en eau de mouillage est très élevée (17 à 20%). Le coût de retraitement des déchets (séchage, purification) est si important que la plupart des pays ont cessé de l'exploiter. Aujourd'hui, seul le Japon exploite encore cette ressource car il ne possède aucun gisement naturel.

La désulfogypse provient, lui, de la désulfurisation des gaz de combustion de charbon et de fuel. La technique la plus utilisée consiste à absorber le dioxyde de soufre présent dans les gaz par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium formant ainsi du désulfogypse (I-2).



Ce gypse est principalement utilisé au Japon, en Angleterre et en Allemagne.

Les gypses de synthèse sont très contrôlés et soumis à une réglementation stricte, afin de disposer de produits de qualité similaire voire supérieure à celle du gypse naturel.

Le gypse peut également provenir de produits à base de plâtre et être ainsi recyclé. Les industries plâtrières s'engagent de plus en plus à réutiliser les déchets de fabrication mais également les produits en fin de vie. Le cycle d'hydratation / déshydratation du plâtre peut être reproduit à l'infini, comme le présente la Figure I-1.

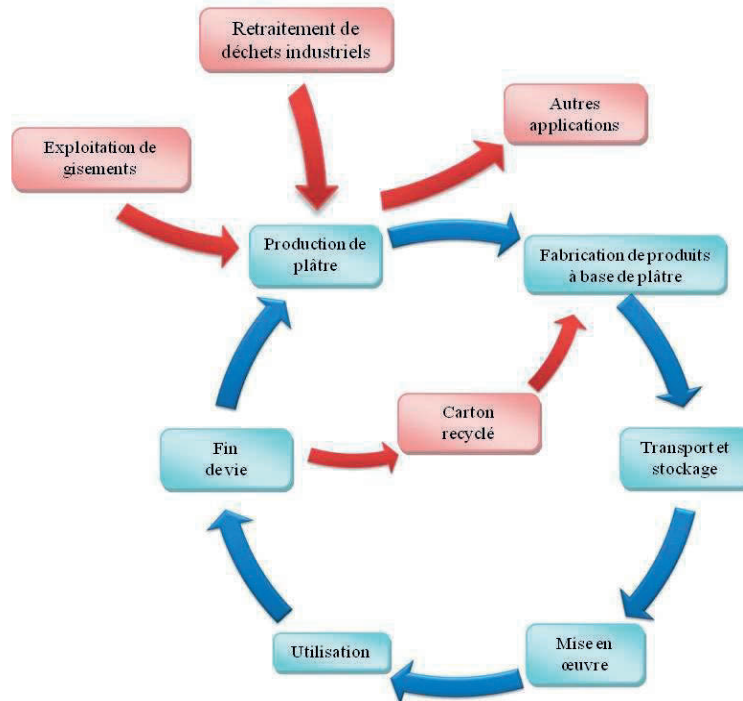


Figure I-1 : Cycle de vie du gypse.

I.1.2 Production de matériaux à base de plâtre

Quelle que soit son origine, le gypse est tout d'abord concassé et séché ce qui permet la commercialisation du gypse sec. Ensuite, le gypse sec est traité thermiquement, les conditions de température et de pression vont permettre la production de produits de qualité et de propriétés différentes parmi lesquels on retrouve notamment les sous-hydrates et les anhydrites III et II.

Industriellement, on distingue deux procédés de fabrication.

Le traitement thermique par voie humide permet de fabriquer de l'hémihydrate α . Cet hémihydrate procure de bonnes qualités au plâtre, cependant son coût de fabrication, élevé, fait qu'il est réservé à des applications spécifiques.

La voie sèche est quant à elle utilisée pour produire de l'hémihydrate β , ainsi que de l'anhydrite III à des températures comprises entre 170 et 50°C et de l'anhydrite II à des températures supérieures à 400°C.

L'ensemble des produits obtenus se présente sous forme de poudres. Elles peuvent être au besoin broyées, avant d'être stockées. La poudre de plâtre commercialisée peut contenir chacun de ces composés dans des proportions variables.

La poudre obtenue après traitement thermique est alors mélangée à l'eau pour réaliser la base de tous les produits à base de plâtre qu'ils soient fabriqués en usine ou sur chantier. Le rapport massique eau/plâtre (E/P) également appelé « taux de gâchage » va conditionner les propriétés de mises en forme de la pâte ainsi que celles du matériau fini.

Industriellement, des carreaux et des plaques de plâtre sont réalisés. Ces éléments sont mis en forme puis séchés avant d'être commercialisés.

Les carreaux de plâtre sont principalement destinés à la réalisation de cloisons intérieures et se présentent sous la forme d'éléments rectangulaires moulés, d'épaisseur variable, pleins ou alvéolés.

Les plaques de plâtre sont utilisées pour la réalisation de cloisons, de plafonds ainsi que pour la finition des murs intérieurs. Les plaques sont constituées de plâtre moulé entre deux feuilles de carton recyclé.

La Figure I-2 présente l'ensemble des produits manufacturés et fabriqués à partir de gypse.

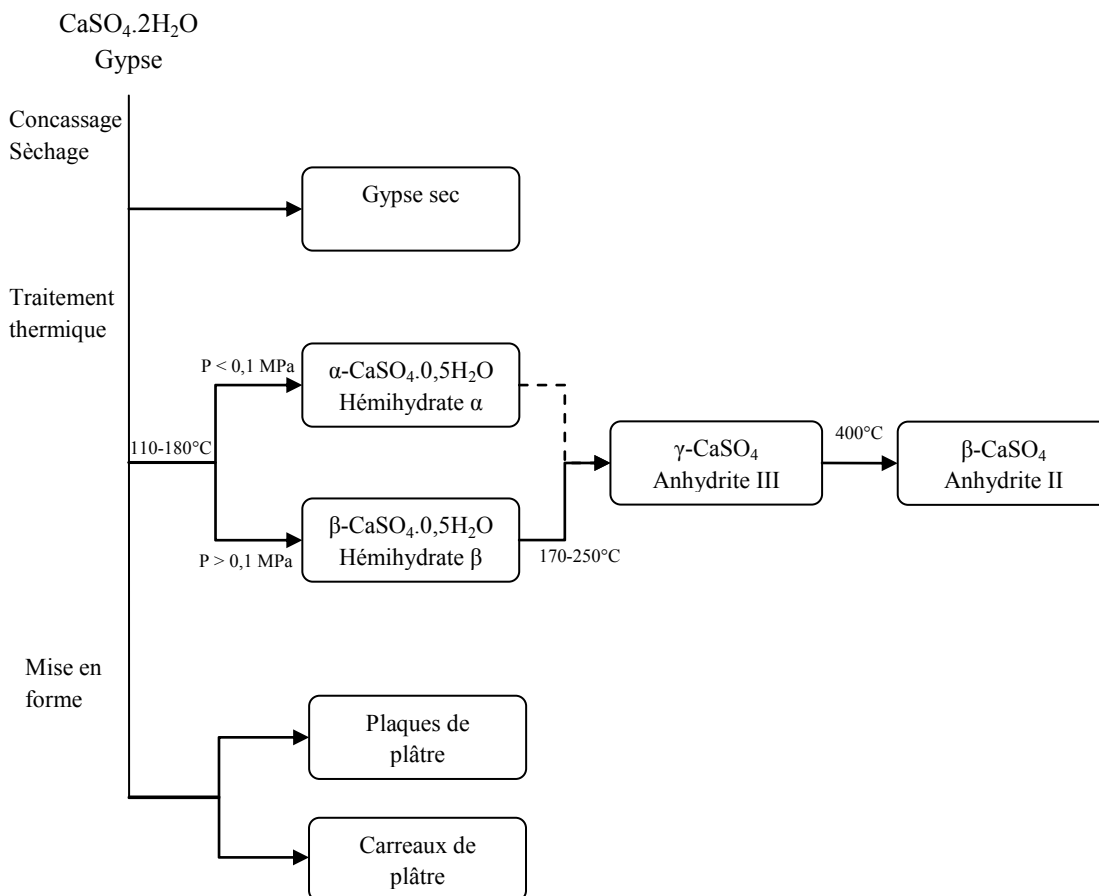


Figure I-2 : Ensemble des produits manufacturés et fabriqués à base de gypse.

Différents produits sont mis en forme sur chantier. On distingue notamment l'enduit à projeter ou à appliquer pour habiller les murs ou les plafonds, le staff utilisé pour réaliser des ornements et le stuc utilisé pour réaliser des enduits en relief. Le plâtre entre également dans la préparation de ciments.

Les plâtres de type α sont essentiellement utilisés pour la fabrication de moules dans l'industrie de la céramique ou en chirurgie.

I.1.3 Système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$

Le système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est constitué de cinq phases cristallines : le gypse, l'hémihydrate, l'anhydrite III, l'anhydrite II et l'anhydrite I. Le gypse et l'anhydrite II sont les seules phases thermodynamiquement stables à température et pression ambiantes. Les sous-hydrates et l'anhydrite III sont métastables dans ces conditions. L'anhydrite I n'est quant à elle obtenue qu'à haute température.

Les changements de phases au sein du système dépendent des conditions de température et de pression. La Figure I-3 présente différents équilibres thermodynamiques existants entre ces phases. Leurs caractéristiques cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau I-1.

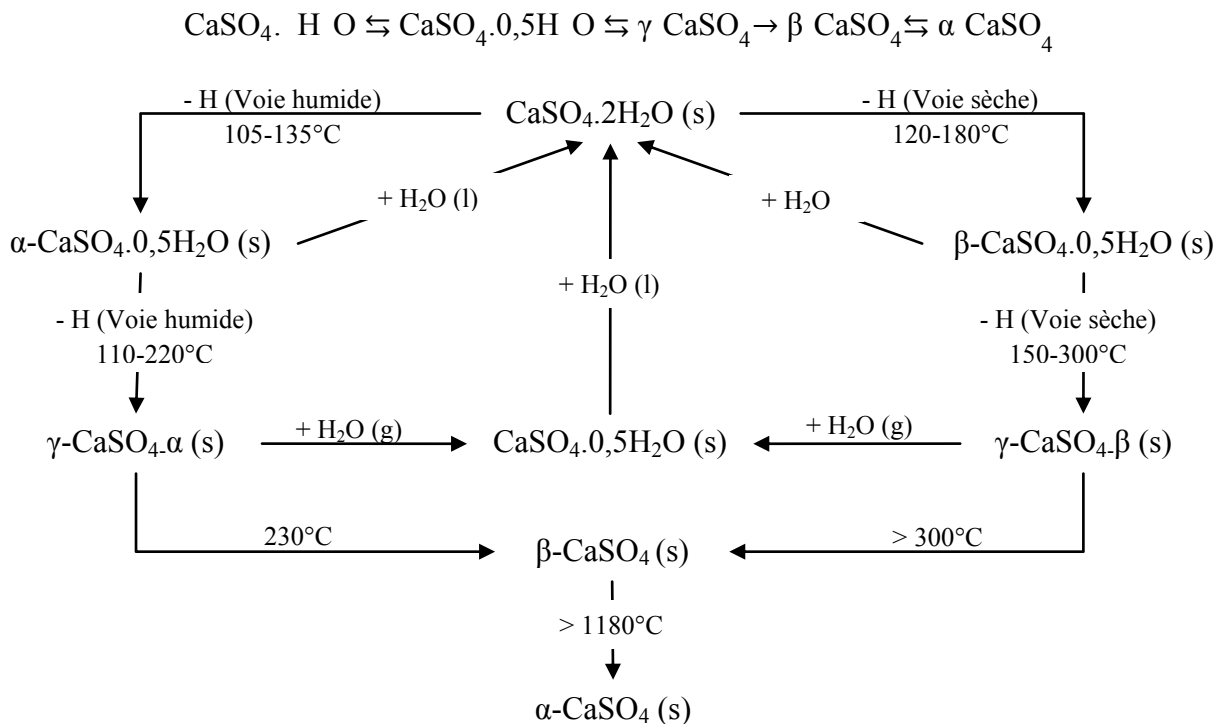


Figure I-3 : Réactions d'hydratation et déshydratation au sein du système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Les indices s, l et g représentent les états du matériau solide, liquide ou gazeux.

Tableau I-1 : Paramètres cristallographiques des différentes phases du système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$

	Gypse	Hémihydrate	Anhydrite III γ -Anhydrite	Anhydrite II β -Anhydrite	Anhydrite I α -Anhydrite
Formule chimique	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaSO_4	CaSO_4
Groupe d'espace (n°)	I 1 2/c 1 (15)	I 1 2 1 (5)	P 6 ₂ 2 2 (180)	A m m a (63)	
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Hexagonal	Orthorhombique	Cubique
a (Å)	5,6739(5)	12,0350(5)	6,9694(8)	7,006(1)	
b (Å)	15,1058(2)	6,9294(3)		6,998(1)	
c (Å)	6,4917(4)	12,6705(4)	6,3033(4)	6,245(1)	
β (°)	118,51(1)	90,27(1)			
Volume élémentaire V (Å ³)	488,91(53)	1056,65(7)	265,15(5)	306,18(8)	
Z	4	12	3	4	
Masse molaire (mol.g ⁻¹)	172,172	145,15	136,14	136,14	
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,34	2,73	2,55	2,95	
N° ICSD	ICSD-92567	ICSD-92947	ICSD-86316	ICSD-16382	
Référence	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
V/Z	122	88	88,3	76,5	

I.1.3.1 Le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Le plâtre est constitué principalement de gypse. Le plâtre et le minéral ont la même formule chimique $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cependant, ils possèdent une microstructure différente. En effet, la porosité du minéral est de l'ordre de 10 à 15 % alors qu'elle est comprise entre 0 et 60 % pour le plâtre, en fonction du taux de gâchage. A l'état naturel, les cristaux de gypse développent des morphologies variées : tabulaire, fibreuse, saccharoïde, lenticulaire, ... dépendantes des conditions de croissance (Figure I-4). Dans le plâtre, le gypse se présente le plus souvent sous la forme de cristaux tabulaires, prismatiques ou aciculaires. Ceux-ci peuvent être maclés ou se regrouper en faisceau (Figure I-5). Ces morphologies peuvent être modifiées par l'ajout d'adjuvants lors du gâchage.



Figure I-4 : Photographies de cristaux de gypse naturel. De gauche à droite sélénite, gypse fibreux, cristaux aciculaires, rose des sables (Hershel Friedman, www.minerals.net).

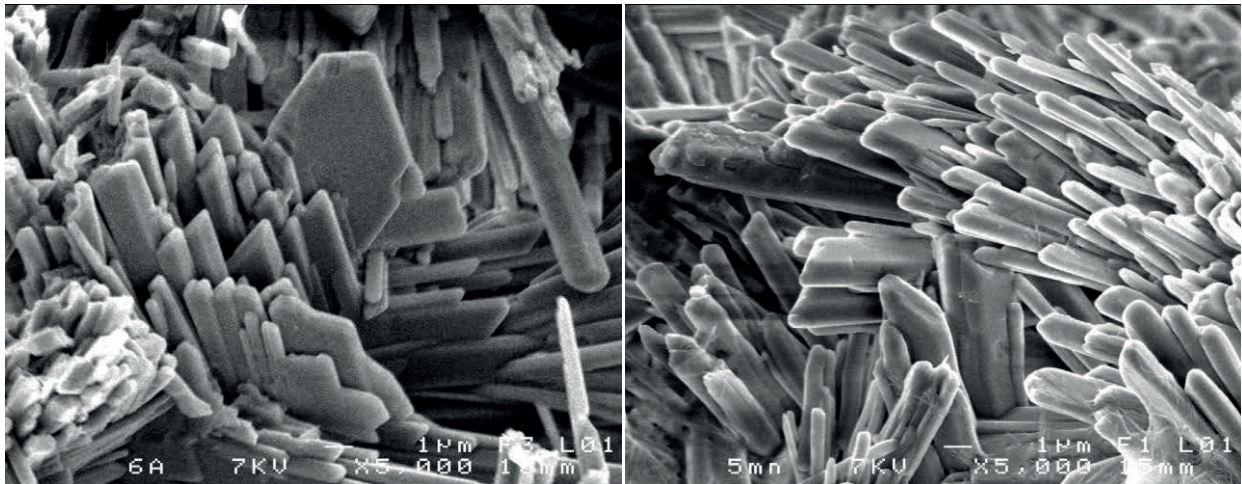


Figure I-5 : Clichés MEB de plâtre pris.

Le gypse cristallise dans le système monoclinique, ses paramètres cristallographiques sont présentés dans le Tableau I-1. Le gypse possède une structure cristalline en feuillets. Elle est constituée d'un empilement de doubles couches de sulfate de calcium et de doubles couches d'eau perpendiculaire à l'axe \vec{b} (Figure I-6). Si l'on observe la structure suivant la direction $[101]$, des chaînes régulières de $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$ parallèles à cet axe se distinguent (Figure I-7). Dans ces chaînes, les ions SO_4^{2-} forment un tétraèdre dont le centre est l'atome de soufre et les sommets sont des atomes d'oxygène. Les ions Ca^{2+} se trouvent au sein d'un dodécaèdre formé par huit atomes d'oxygène dont deux proviennent de molécules d'eau et six de quatre SO_4^{2-} différents.

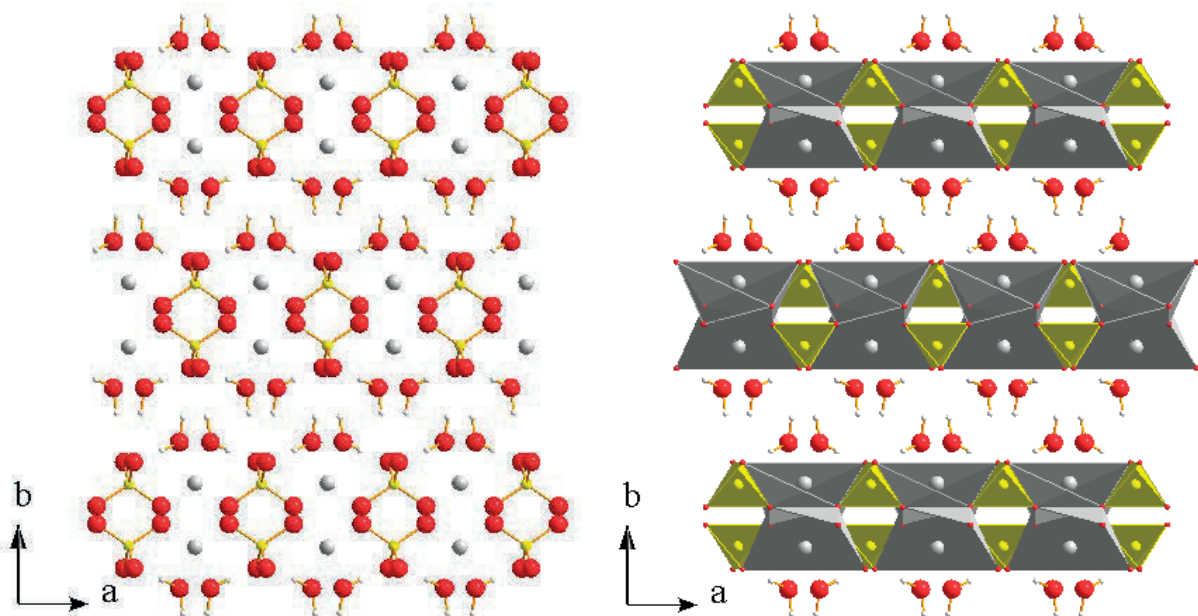


Figure I-6 : Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction $[001]$. Les éléments chimiques H, O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes blanche, rouge, grise et jaune respectivement.

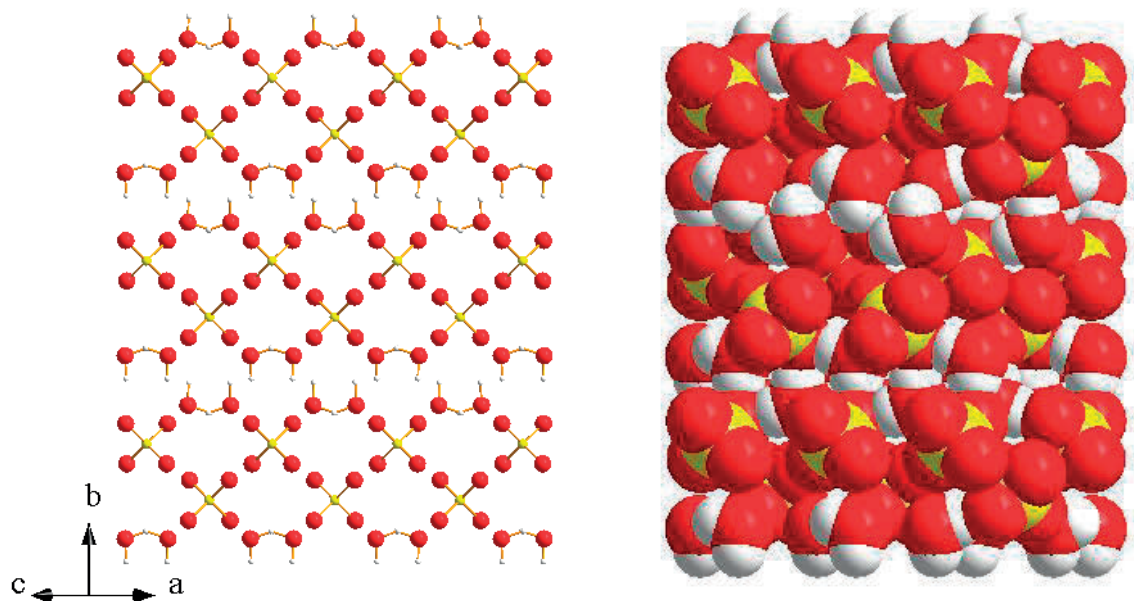


Figure I-7 : Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction [101]. Les éléments chimiques H, O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes blanche, rouge, grise et jaune respectivement.

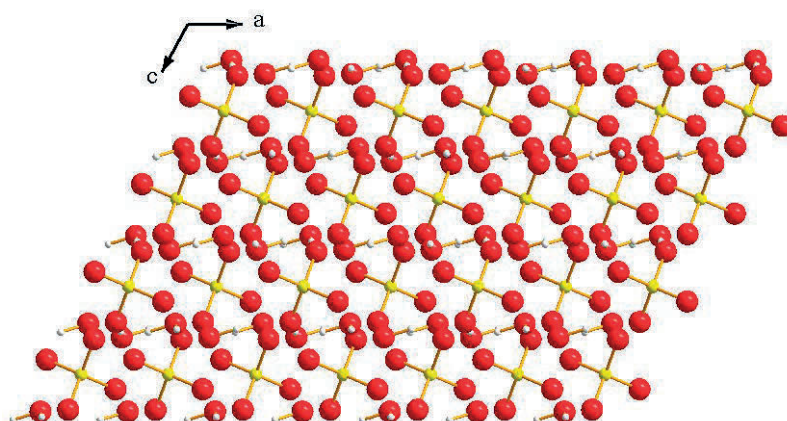


Figure I-8 : Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction [101]. Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction [010]. Les éléments chimiques H, O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes blanche, rouge, grise et jaune respectivement.

I.1.3.2 Les sous-hydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

L'identification des sous-hydrates est sujette à polémique. L'ensemble des études réalisées démontre leur existence, mais la quantité d'eau diffère d'une étude à l'autre. Celle-ci varie de 0,3 à 0,8 molécule suivant les conditions expérimentales. 0,8 est la quantité maximale pouvant être accueillie dans les canaux d'après l'encombrement stérique de ceux-ci. Bezou [11] a pu montrer, dans ses travaux de thèse, l'existence de deux sous-hydrates, l'un possédant 0,5 molécule d'eau et l'autre 0,6. Les autres quantités mesurées seraient simplement dues à de l'eau absorbée par la structure de par son caractère métastable [7, 11-16].

La bassanite, calcium de sulfate semi-hydraté, souvent appelé hémihydrate, semihydrate ou encore plâtre de Paris a pour formule chimique $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Elle existe sous deux formes distinctes : α et β obtenues en conditions de température et de pression différentes.

L'hémihydrate α est obtenu par cuisson en autoclave, avec une pression de vapeur d'eau maintenue supérieure à 0,1 MPa. On parle de synthèse par voie humide. Dans ce procédé, le gypse se dissout avant de cristalliser sous forme d'hémihydrate α .

L'hémihydrate β est obtenu par cuisson en voie sèche (pression de vapeur d'eau inférieure à 0,1 MPa). Il est le produit de déshydratation du gypse, c'est pourquoi il conserve la morphologie et le faciès du gypse de départ.

Les hémihydrates α et β cristallisent dans le même système cristallin. Différentes études ont pu montrer que les différences entre les diffractogrammes de chacune de ces phases sont uniquement dues à la dimension des cristaux et donc à l'organisation structurale permettant une meilleure définition des pics de diffraction dans le cas de l'hémihydrate α [11, 17]. Une description des paramètres de maille est présentée dans le Tableau I-1. La maille monoclinique peut être décrite comme arrangement de chaînes $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$ parallèle à l'axe \vec{c} formant ainsi une structure présentant des canaux. Les chaînes sont de deux types : celle où les atomes de calcium sont coordonnés par huit atomes d'oxygène et celle où les atomes de calcium sont coordonnés par neuf atomes d'oxygène dont un appartenant à une molécule d'eau.

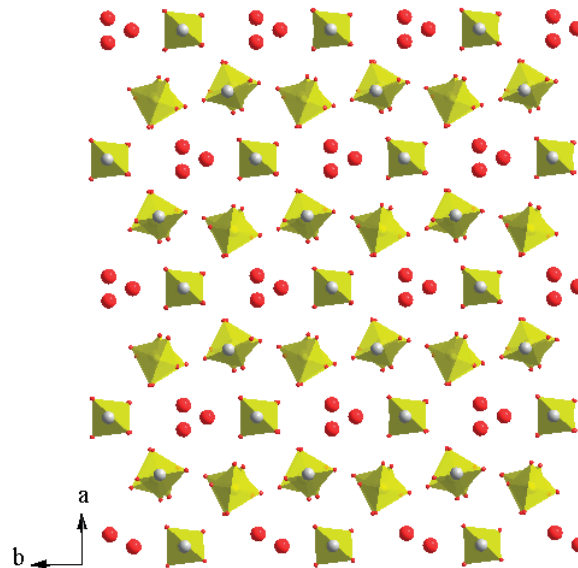


Figure I-9 : Projection de la structure cristalline de l'hémihydrate selon la direction [001]. Les éléments chimiques O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes rouge, grise et jaune respectivement. Les atomes rouges seuls au milieu des canaux représentent des molécules d'eau.

Bien que possédant une formule chimique brute et un système cristallin identique, les deux formes possèdent des propriétés physico-chimiques bien distinctes et ont donc des

applications différentes. La Figure I-10 présente des images MEB de chacune des formes. Sur la Figure I-10a on note que l'hémihydrate α est bien cristallisé alors que l'hémihydrate β ressemble à un amas de petits cristaux (Figure I-1b). Ceci explique la meilleure résolution des diffractogrammes de l'hémihydrate α . L'hémihydrate β possède une surface spécifique supérieure à celle de l'hémihydrate α , il nécessite donc une quantité d'eau plus importante pour être dissous, gâché. Plus la quantité d'eau de gâchage est élevée, plus la porosité augmente entraînant une diminution des propriétés mécaniques [18, 19]. Des propriétés caractéristiques de chaque hémihydrate sont présentées dans le Tableau I-2.

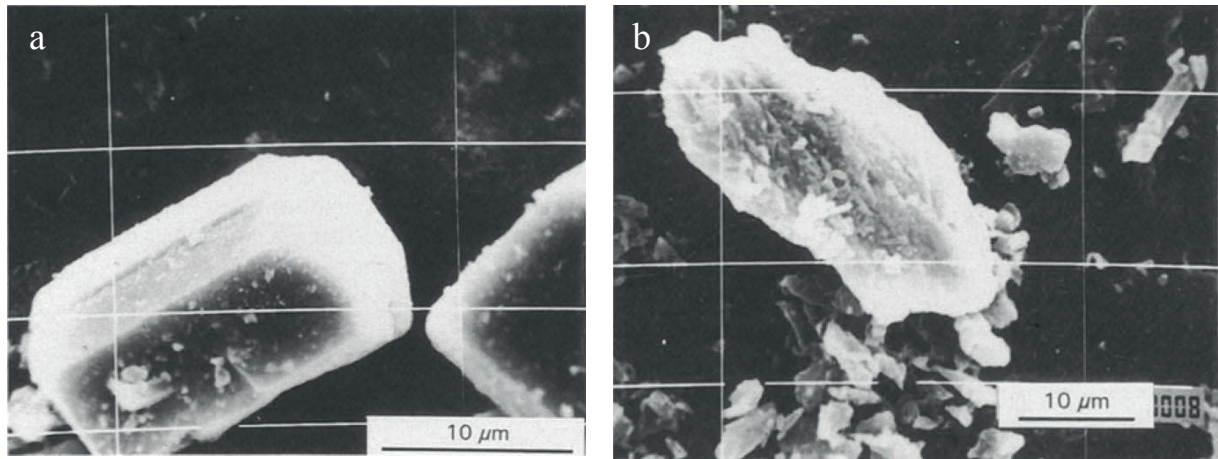


Figure I-10 : Photographie MEB [20]. a. Hémihydrate α . b. Hémihydrate β .

Tableau I-2 : Propriétés caractéristiques des deux variétés d'hémihydrate.

	Hémihydrate α	Hémihydrate β
Taille des cristaux	10 – 20 μm	1 – 5 μm
Porosité des cristaux	Non poreux	Poreux
Surface spécifique	Faible	Elevée
Eau nécessaire au gâchage	0,2-0,6	0,4-1,2
Temps de prise (min)	15 - 20	25 – 35
Solubilité dans l'eau, à 5°C (g.cm^{-3})	0,67	0,88
Résistance à la compression du plâtre (MPa)	20 - 60	1 – 25
Résistance à la traction du plâtre (MPa)	5 - 10	1 - 6

I.1.3.3 L'anhydrite III (CaSO_4)

L'anhydrite III est un sulfate de calcium anhydre se réhydratant très facilement, c'est la raison pour laquelle elle a longtemps été confondue avec l'hémihydrate et non considérée comme une phase propre de par la proximité des deux structures. Son existence et sa structure ont été identifiées de manière non équivoque par Bezou [11]. Différentes études ont été entreprises par la suite [8, 11, 21].

L'anhydrite III cristallise dans le système hexagonal dont les paramètres de maille sont présentés dans le Tableau I-1. Une projection de la structure suivant la direction [001] est représentée sur la Figure I-11. La structure peut être décrite par des chaînes $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$ organisées parallèlement à l'axe \vec{c} , formant des canaux qui rappellent ceux de la structure de l'hémihydrate. Ce sont ces canaux vides très réactifs qui favorisent la réhydratation de l'anhydrite III.

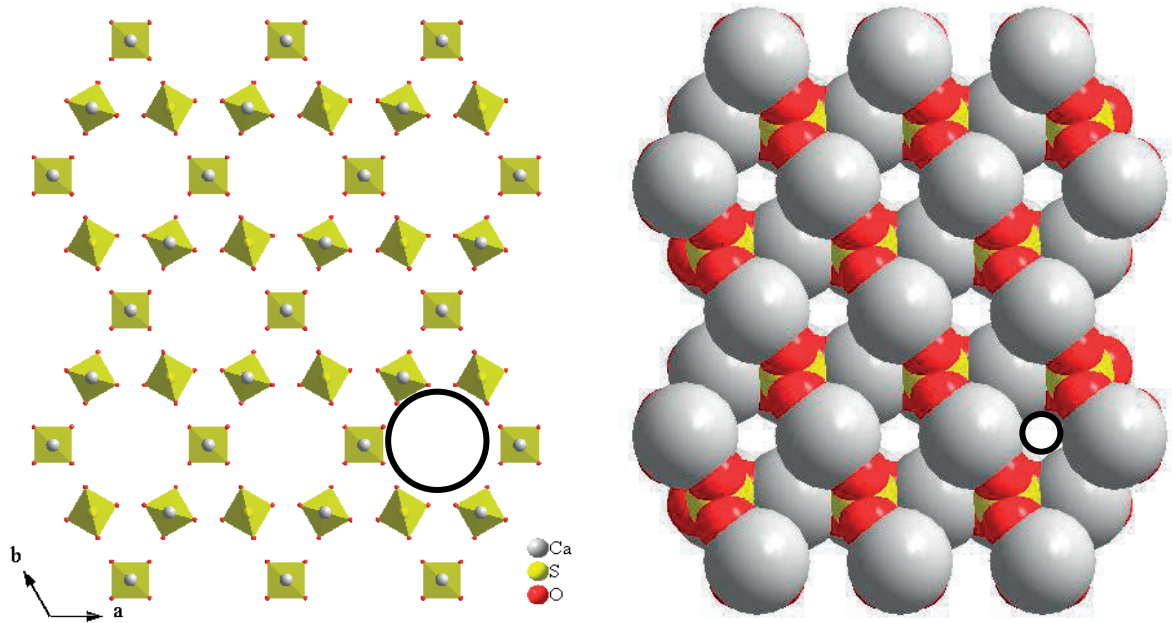


Figure I-11 : Projection de la structure cristallographique de l'anhydrite III selon la direction [001]. Les cercles noirs représentent les canaux vides de la structure suivant l'axe \vec{c} . Les éléments chimiques O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes rouge, grise et jaune respectivement.

I.1.3.4 L'anhydrite II (CaSO_4)

L'anhydrite II est une phase anhydre qui ne se réhydrate pas ou du moins pas de manière spontanée à l'air. Elle existe tout comme le plâtre à l'état naturel (Figure I-12). Les cristaux adoptent principalement une morphologie tabulaire et prismatique.



Figure I-12 : Photographies de cristaux d'anhydrite II naturels.

Qu'elle provienne d'un minéral ou de la déshydratation du plâtre, l'anhydrite II cristallise dans un système orthorhombique. Sa stabilité explique que de nombreuses études lui soient consacrées [9, 22-24]. Les paramètres de maille sont présentés dans le Tableau I-1. Une projection de la structure dans le plan (001) est représentée sur la Figure I-13. On voit apparaître des chaînes $\text{Ca-SO}_4\text{-Ca-SO}_4$ parallèles à l'axe \vec{c} . C'est une structure très dense qui n'autorise pas la pénétration de molécules d'eau, ce qui explique son caractère insoluble.

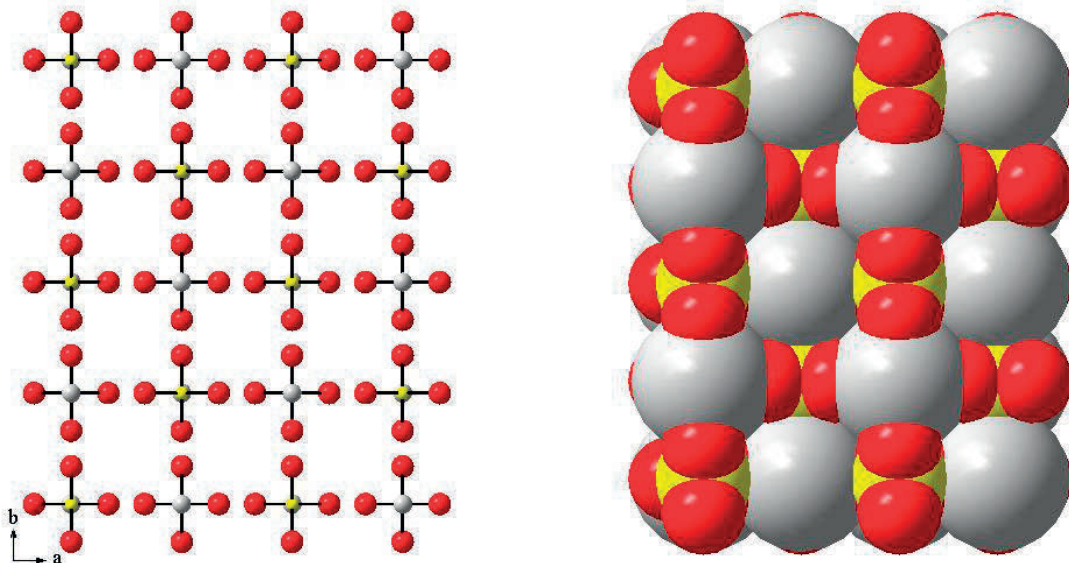


Figure I-13 : Projection de la structure cristalline de l'anhydrite II selon la direction [001]. Les éléments chimiques O, Ca, S sont représentés par des couleurs différentes rouge, grise et jaune respectivement.

I.1.3.5 L'anhydrite I (CaSO₄)

L'anhydrite I est la phase haute température du système CaSO₄/H₂O. Cette phase n'est stable qu'à des températures supérieures à 1150°C, ce qui explique le peu d'intérêt qu'elle suscite. L'anhydrite I a pu être identifiée comme une phase cristallisant dans un système cubique. Peu d'informations supplémentaires sont présentes dans la littérature. Au-delà de 150°C, l'anhydrite I se décompose suivant l'équation (I-3).



I.1.4 Comportement mécanique du plâtre

Beaucoup d'études se sont focalisées sur l'origine du comportement mécanique du plâtre qui est une de ses faiblesses. Il a été démontré que la tenue mécanique du plâtre pris est directement liée à l'enchevêtrement des cristaux qui se met en place pendant leur croissance.

Pour améliorer le comportement mécanique du plâtre, il est donc nécessaire de comprendre et de contrôler la croissance cristalline pendant la prise.

I.1.4.1 La prise du plâtre

Lorsque de l'eau est mélangée à la poudre de plâtre, on obtient une pâte fluide qui a la propriété de durcir progressivement. On appelle ce phénomène exothermique « la prise ».

Le mécanisme de prise du plâtre a longtemps été controversé mais aujourd'hui la communauté semble unanime sur le mécanisme décrit en premier lieu par Le Chatelier [25]. Celui-ci a, dans ses travaux, décrit la prise du plâtre comme un phénomène de dissolution de l'hémihydrate puis de cristallisation du gypse. Des variantes sur la concomitance de ces phénomènes ainsi que sur leur cinétique ont pu être étudiées mais le principe reste basé sur la différence de solubilité des sulfates de calcium (Figure I-14).

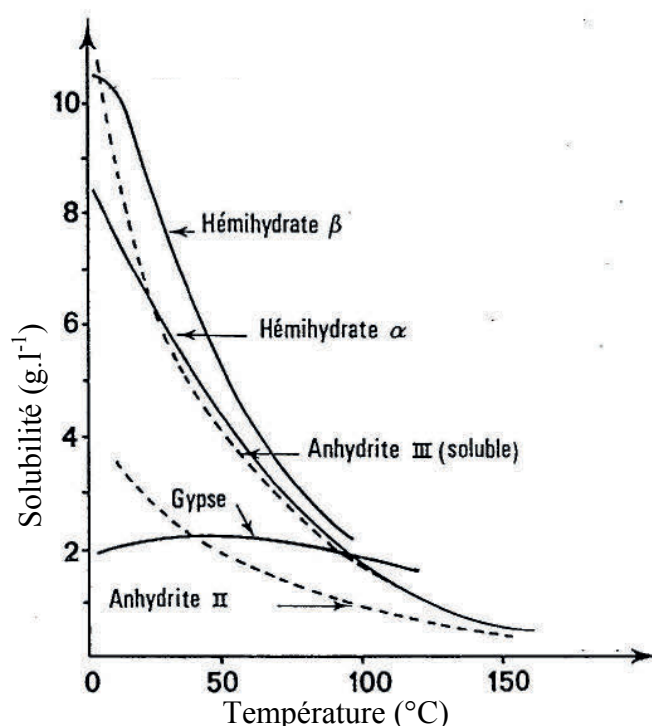
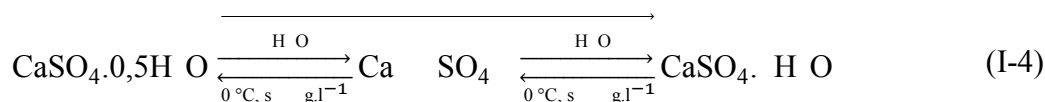


Figure I-14 : Solubilité des sulfates de calcium en fonction de la température [26].

L'hémihydrate se dissout créant une sursaturation locale de la solution. Le gypse moins soluble que l'hémihydrate cristallise alors (I-4). La germination étant déclenchée, les cristaux de gypse peuvent croître. Il s'en suit une phase de durcissement. La cinétique des différents phénomènes entrant en jeu a été étudiée à l'aide de nombreuses techniques telles que la conductivité, la RMN ^1H , le développement de résistance mécanique, ... [27-30]



Le contrôle de la cinétique de prise permet de contrôler la croissance cristalline et donc les propriétés mécaniques. Parmi les paramètres modifiant la cinétique de prise, les plus influents sont les conditions de synthèse, l'utilisation d'adjuvants et le taux de gâchage choisi.

I.1.4.2 Influence des modificateurs de prise sur les propriétés mécaniques

I.1.4.2.1 Conditions de synthèse

Les propriétés mécaniques du plâtre sont dépendantes des conditions de prise. La température a une influence sur la prise, elle modifie fortement la solubilité de l'hémihydrate (Figure I-14). Amathieu [31] a pu montrer que la cinétique d'hydratation est maximale à 5°C et diminue pour de plus fortes températures.

Correia [32] a montré que le fait de compacter les échantillons pendant une durée de 0 s durant la prise permet d'augmenter la densité et donc de réduire la porosité du matériau,

ce qui pour effet d'augmenter les résistances. Celles-ci sont multipliées par 10 par rapport à la référence pour une pression de compaction de 10 MPa.

Andrews [33] s'est lui intéressé à l'influence des conditions de stockage du plâtre pris. Il a ainsi montré que plus le milieu de conservation du plâtre est humide, plus les valeurs de résistance sont faibles.

I.1.4.2.2 Adjuvants

L'utilisation d'adjuvants permet de modifier la prise du plâtre. Certains adjuvants agissent comme simple accélérateur ou inhibiteur de prise, d'autres permettent d'inhiber ou de favoriser la croissance de certaines faces cristallines permettant ainsi de contrôler les morphologies. La Figure I-15 présente quelques morphologies obtenues en fonction des ajouts utilisés.

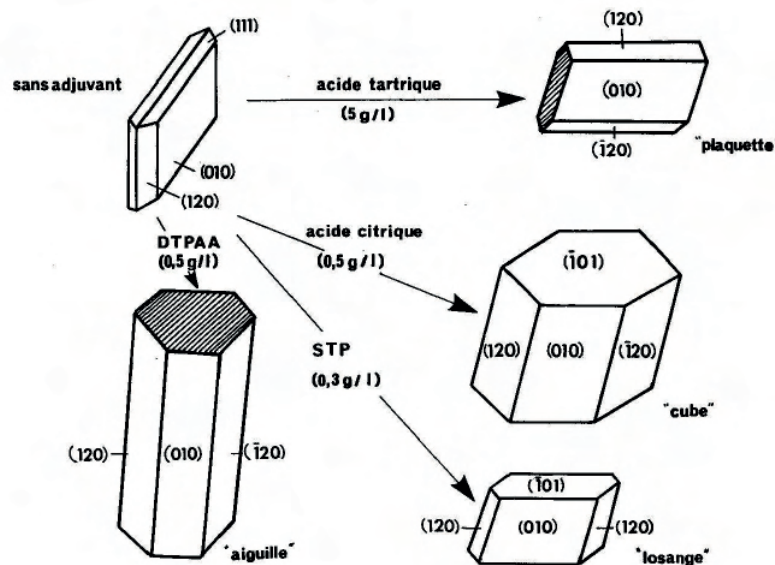


Figure I-15 : aires cristallographiques du gypse en présence d'adjuvants [19]. Les adjuvants ont pour formule chimique $C_4H_6O_6$ pour l'acide tartrique et $C_4H_8O_7$ pour l'acide citrique. Les notations STP et DTPAA correspondent aux molécules de tripolyphosphate de sodium ($Na_5P_3O_{10}$) et d'acide diéthylène triamine penta-acétique ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$).

Amathieu [31] a pu montrer que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées ou diminuées en fonction de la concentration de ces adjuvants.

I.1.4.2.3 Porosité

Coquard [18] a dans ses travaux mis en avant la corrélation existante entre le taux de gâchage et la porosité du plâtre (fraction volumique de vide). Plus le taux de gâchage est élevé, plus la porosité est importante, diminuant ainsi les propriétés mécaniques. L'évolution de l'élasticité et des contraintes limites de rupture en fonction de la porosité est représentée sur les Figure I-16, Figure I-17 et Figure I-18.

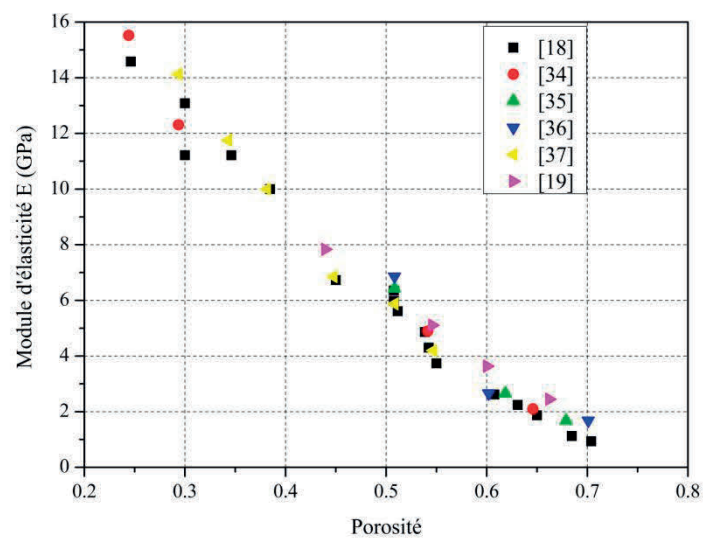


Figure I-16 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité. Les références [34-37] proviennent des travaux de Coquard [18].

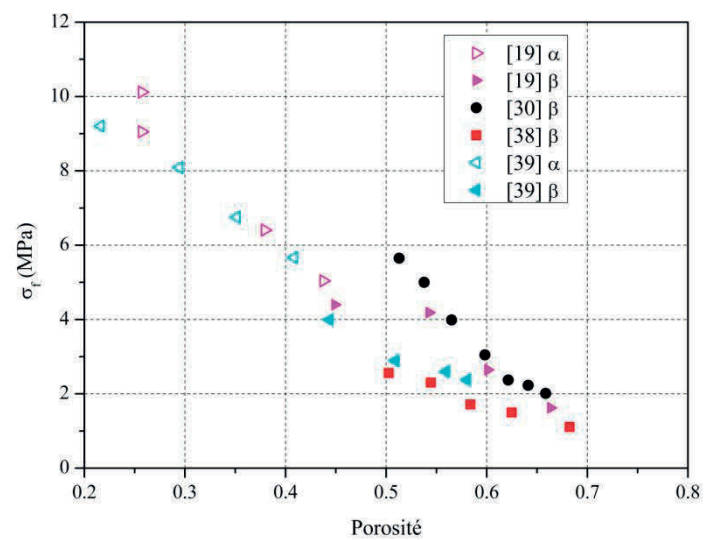


Figure I-17 : Evolution de la contrainte limite de rupture en flexion en fonction de la porosité. α et β désignent la nature de l'hémihydrate utilisé pour la préparation du plâtre.

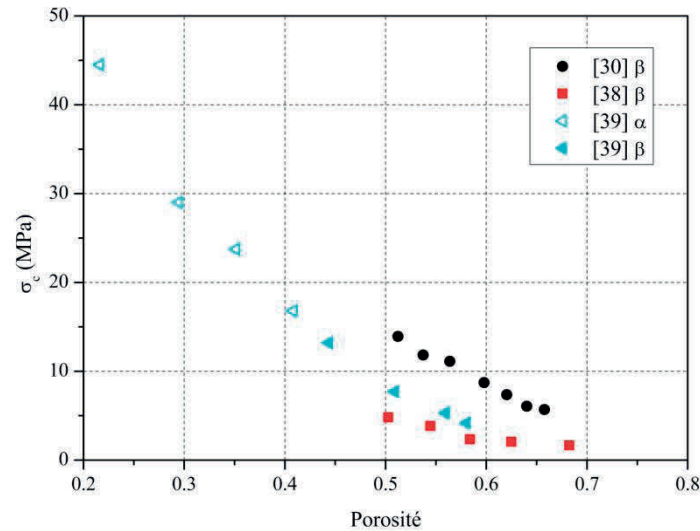


Figure I-18 : Evolution de la contrainte limite de rupture en compression en fonction de la porosité.

Le contrôle de la prise et des conditions de séchage permettent de modifier les propriétés du plâtre et de les adapter aux situations voulues. Il existe autant de compositions que d'applications et de fournisseurs. On différencie certains types de plaques par leur utilisation et/ou leur composition. Le Tableau I-3 présente la désignation de différents types de plaques de plâtre utilisée aux Etats-Unis et en Europe. Dans ces travaux, nous nous intéressons plus particulièrement aux produits utilisés en condition incendie (Type X et C aux Etats-Unis et type F en Europe). Ces produits présentent généralement des ajouts de fibres, de vermiculites, de produits minéraux qui permettent soit d'améliorer la tenue mécanique du plâtre à haute température, soit d'augmenter le temps de propagation de la chaleur au sein du matériau [40-42]. En Europe, les plaques sont désignées par le nom du produit manufacturé, les types n'apparaissent que sur les fiches techniques. Les plaques Wallboard et Fireline souvent présentes dans la littérature sont de type A et de type F respectivement.

Tableau I-3 : Désignation des différents types de plaques de plâtre et les propriétés qui leurs sont associées

Pays	Type de plaque	Désignation – Propriétés
Europe [43]	A	Standard
	D	Masse volumique contrôlée
	E	Sous bardage
	F	Spéciale feu
	H	Hydrofuge
	I	Haute dureté superficielle
	P	
	R	Haute résistance mécanique
USA	Regular	
	X	Renforcé de fibres de verre
	C	Type X renforcé en fibres et autres ajouts contre les déformations (vermiculite par exemple)

I.2 Protection incendie

Dans le domaine de la construction, les ouvrages bâtis doivent être capables de résister aux accidents, naturels ou non, pouvant survenir pendant leur durée de vie. Afin de minimiser l'impact de ces incidents, le choix des matériaux de construction est primordial.

Dans le domaine de la protection incendie, un ensemble d'éléments de protection est mis en place afin de faciliter l'évacuation des personnes, de limiter la propagation de l'incendie et de faciliter l'intervention des secours. On distingue les protections passives des protections actives.

Les protections actives sont représentées par les systèmes de détection d'incendie mis en œuvre pour faciliter l'évacuation des lieux et l'intervention des secours.

La protection passive est directement associée au comportement de la structure. Techniquement, différents procédés peuvent être mis en œuvre tels que le compartimentage, la création de zones étanches, la protection des installations électriques, des structures porteuses, ... L'intérêt de ces systèmes de protection est de retarder l'endommagement des structures d'un bâtiment pour accroître la durée et la sécurité de l'intervention des secours et faciliter l'évacuation des lieux. Différents types de protection peuvent être utilisés, cloisons sèches, enduits à projeter, ...

Les matériaux de protection doivent avoir la capacité de contenir un incendie ou du moins d'en diminuer la propagation tout en conservant leurs propriétés fonctionnelles au sein de la structure. Les matériaux dédiés à la protection incendie sont composés principalement de matériaux à chaleur latente et / ou à faible conductivité thermique. C'est pourquoi le plâtre est très utilisé dans la protection incendie. En effet, en plus d'être un matériau à changements de phases, il possède une faible conductivité thermique. La combinaison de ces deux propriétés assure un retardement de la propagation de la température. Cependant, le plâtre possède de faibles propriétés mécaniques, c'est la raison pour laquelle il n'est pas utilisé comme élément de structure. Le plus souvent, il est renforcé de fibres et / ou de minéraux.

Les matériaux utilisés en protection incendie doivent être au préalable testés. Il existe différents essais normalisés permettant d'établir les critères de performance au feu.

I.2.1 Test d'accréditation

Les tests d'accréditation sont un ensemble d'essais normalisés permettant d'évaluer le comportement de matériaux et d'éléments de structure mis en situation.

I.2.1.1 Courbes de température

L'Eurocode N EN1 1-1-2 définit des courbes (temps ; température) représentatives d'un incendie réel [44]. Différents types d'incendie sont ainsi caractérisés tels qu'un incendie de bâtiment, de stockage d'hydrocarbures, de tunnel, extérieur. Chacun de ces incendies est

défini par une courbe (temps ; température) qui lui est propre. Nous nous intéressons dans ces travaux uniquement aux incendies de bâtiment défini par la relation ISO 834, équation (I-5) Figure I-19.

$$T = T_0 + 355 \log (t + 1) \quad (\text{I-5})$$

Avec T la température en °C,
 T_0 la température initiale de la pièce en °C,
 t le temps en minute.

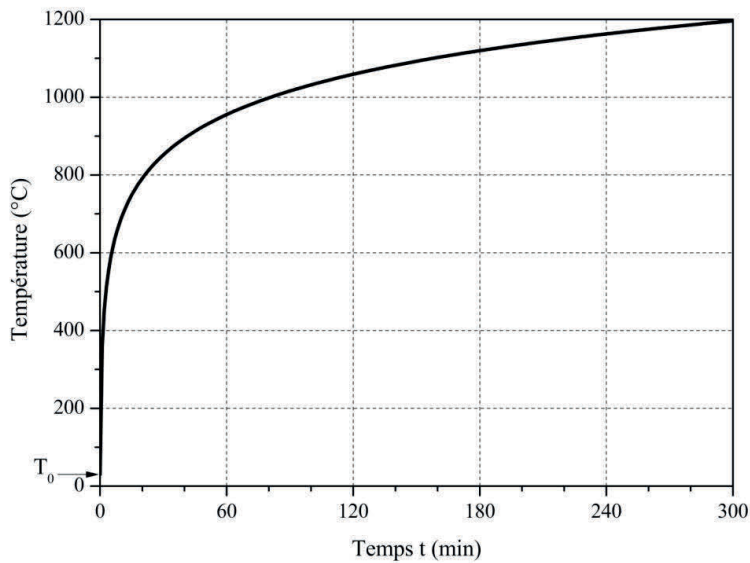


Figure I-19 : Evolution de la température au cours du temps pour un incendie de bâtiment définie par la relation ISO 834.

I.2.1.2 Essais de comportement au feu

Ces essais permettent de caractériser le comportement des matériaux au feu selon deux critères et ainsi de les classer.

I.2.1.2.1 Réaction au feu

La réaction au feu d'un matériau correspond à sa facilité à entrer en combustion. Elle est déterminée par la prise en compte de la combustibilité et de l'inflammabilité. Depuis 2000, un système de classement européen a été mis en place : les euroclasses (NF EN 13501-1 [45]) permettant de faciliter la circulation des produits. La correspondance entre les euroclasses et l'ancien système de classement français, encore utilisé, est présentée dans le Tableau I-4 [46, 47]. Les matériaux à base de gypse appartiennent à l'euroclasse A.

Tableau I-4 : Correspondance entre la réaction au feu et le classement « M » et euroclasses.

Réaction au feu		Classement français « M »	Euroclasse selon NF EN 13501-1		
				Niveau de production	
				Fumée	Gouttelettes
Incombustible	Incombustible	Incombustible	A1		
		M0		s1	d0
Combustible	Ininflammable	M1	A2	s1	d1
				s2	d0
				s3	d1
			B	s1	d0
				s2	d1
				s3	
	Difficilement inflammable	M2	C	s1	d0
				s2	d1
Moyennement inflammable	M3	D	s1	d0	
			s2	d1	
			s3		
Facilement inflammable	M4 (non gouttant)				
	M4		Toutes classes autres que E-d2 et F		

I.2.1.2.2 Résistance au feu

La résistance au feu d'un matériau correspond au temps pendant lequel un élément de structure continue d'assurer ses fonctions malgré l'incendie. Cette résistance est basée sur l'évaluation de trois critères que sont la résistance mécanique, l'étanchéité aux flammes et aux gaz chauds ou inflammables et l'isolation thermique. Tout comme la réaction au feu, une série de symboles destinée à la classification des matériaux a été mise en place au sein des Eurocodes [46, 47].

En fonction de ces propriétés, on distingue :

- les éléments stables au feu, R : matériaux conservant leurs propriétés mécaniques au cours d'un incendie,
- les pare-flammes, RE ou E : matériaux conservant leurs résistances mécaniques mais devant également être étanches aux flammes et ne pas émettre de gaz inflammables,
- les coupe-feu, REI ou EI : matériaux pare-flammes dont la température de la face non-exposée ne doit pas dépasser 140°C.

Pour chacune de ces classes, il est nécessaire de préciser la durée pendant laquelle les propriétés exigées sont conservées.

Tableau I-5 : Symboles de classification de résistance au feu.

R	Capacité portante
E	Etanchéité au feu
I	Isolation thermique
W	Rayonnement
M	Action mécanique
C	Fermeture automatique
S	Passage des fumées
G	Résistance à la combustion de suie
K	Capacité de protection contre l'incendie
D	Durée de stabilité à température constante
DH	Durée de stabilité sous la courbe standard temps-température
F	Fonctionnalité des ventilateurs extracteurs de fumées et de chaleur
B	Fonctionnalité des exutoires naturels de fumées et de chaleurs

I.2.2 Techniques de caractérisation.

Les tests d'accréditation étant très coûteux, les produits développés sont au préalable caractérisés à l'échelle du laboratoire. Ces études se traduisent par le développement de techniques à la fois expérimentales et numériques. Du point de vue expérimental, on distingue deux approches. L'une est axée sur l'étude du comportement en condition incendie dans sa globalité par le développement d'essais de type « feu » à petite échelle ; l'autre est axée sur la caractérisation des propriétés thermiques du matériau. Ces essais permettent de développer des modèles numériques ayant pour objectif de prédire le comportement d'un matériau lorsque celui-ci se trouve en situation incendie.

I.2.2.1 Mise en œuvre d'essais de type incendie

Différents types d'essais ont été mis en place afin de reproduire des situations proches ou du moins assimilables à celles observées lors d'un incendie réel. Les matériaux de protection sont étudiés en condition, c'est-à-dire séparant un local où un incendie est déclaré d'un environnement à protéger. Ces essais se distinguent par la nature du four considéré électrique ou à gaz, par l'orientation des protections horizontale ou verticale et par le dimensionnement des essais pouvant aller de simples panneaux à des reconstitutions de pièces.

Quelle que soit la configuration retenue, le problème peut être ramené à la considération d'un système unidimensionnel (Figure I-20) où la structure protectrice a une de ses faces en interaction avec le milieu incendié et l'autre avec l'environnement à protéger. L'incendie est simulé par une condition de température définie par la norme ISO 834. La protection peut se composer de plusieurs couches. Celles-ci peuvent être des panneaux d'épaisseur et / ou de composition variable, des isolants, du vide, ... L'environnement à protéger représente quant à lui aussi bien un élément de structure qu'une autre pièce. Un ensemble de mesures est alors réalisé dans le milieu incendié, le milieu protecteur et le milieu à protéger pour suivre l'évolution de cet incendie.

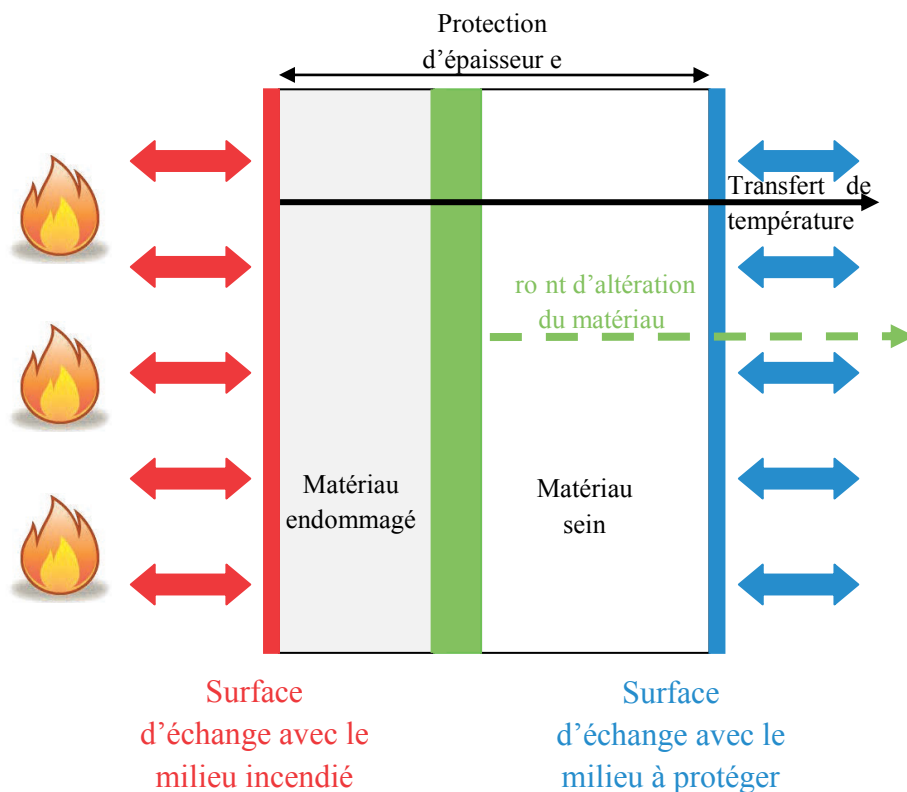


Figure I-20 : Représentation schématique des différents phénomènes entrant en jeu lors de la mise en situation d'une protection incendie.

Au travers de ces essais, les comportements thermique et mécanique d'un panneau de plâtre en condition incendie peuvent-être identifiés.

Les essais sont pour la majorité instrumentés de capteurs thermiques (thermocouples, fluxmètre, caméra infrarouge, ...) permettant de suivre les transferts thermiques au sein du système. La Figure I-21 représente l'évolution de la température mesurée au sein d'une protection pendant un essai feu.

Si l'on considère une altitude donnée au sein du matériau, le suivi thermique peut être décomposé en plusieurs parties. Considérons le capteur à 1 mm de la face non exposée. La température augmente rapidement dans un premier temps. Ce transfert est essentiellement gouverné par un régime de diffusion. Cette élévation de température va modifier localement les propriétés thermiques du matériau, capacité calorifique C_p , conductivité thermique λ . Le matériau subit également des variations dimensionnelles influant sur la densité et la porosité.

Dans un second temps, on observe une succession de deux paliers isothermes. Ceux-ci sont dus à la déshydratation endothermique du gypse. Ces changements de phases vont modifier la composition et le volume élémentaire localement. Les valeurs de capacité calorifique et de conductivité thermique seront donc affectées. Ces changements génèrent des modifications microstructurales conséquentes.

La température augmente de nouveau rapidement. Les phénomènes entrant en jeu sont alors identiques à ceux de la première étape.

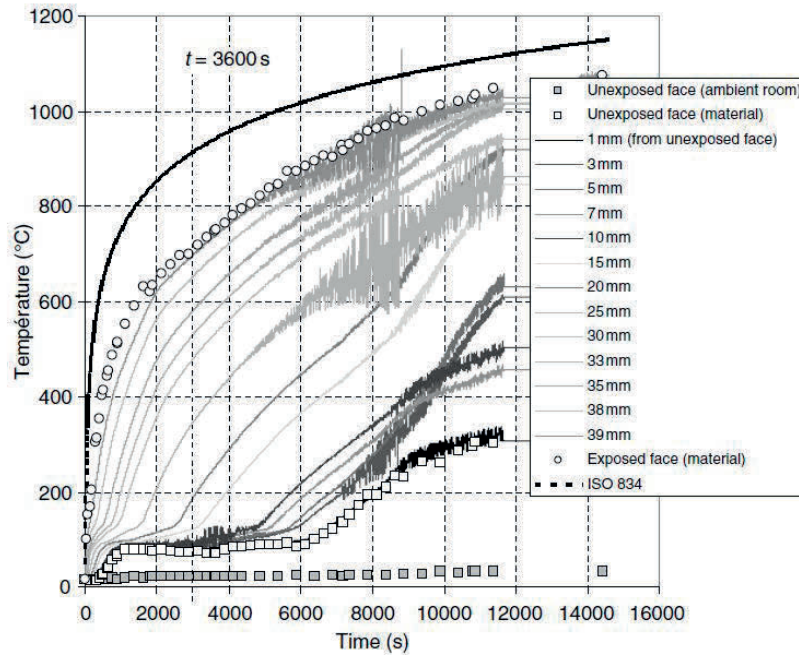


Figure I-21 : Champ de température au sein d'un panneau de plâtre de 40 mm d'épaisseur soumis au feu conventionnel ISO 834 [48].

L'ensemble de ces phénomènes se propage de la face exposée vers la face non exposée. Un transfert thermique est mis en place, s'accompagnant d'un transfert chimique et d'un transfert hydrique comme le proposent Mélinge *et al.* dans leurs travaux [48].

On peut de plus ajouter l'apparition de brusques modifications de l'élévation de température en fin d'essai. Ceci peut s'expliquer soit par le glissement des capteurs au sein de la structure, soit par l'apparition de fissures à proximité du capteur.

En effet, après exposition à haute température, un phénomène de fissuration de type faïençage est visible sur la face exposée. Le nombre de fissures et leur profondeur augmentent avec le temps d'exposition, elles se propagent de la face chaude vers la face froide. Ces fissures sont des précurseurs de rupture pouvant conduire à la fracturation ou à l'effondrement du matériau qui peut être observé pendant la sollicitation thermique ou durant le refroidissement de la structure [41, 48, 49].

L'apparition et le développement de fissures en face froide sont étudiés par thermographie infrarouge, ces mesures permettent, par exemple, d'estimer les temps d'ouverture des matériaux [49-51].

D'autres travaux ont été consacrés à l'étude des déformations volumiques de la structure protectrice. Dans ces travaux, on distingue un phénomène de retrait ou bien de gonflement en fonction du temps et de la température d'exposition [49, 52, 53].

De plus, bien qu'elles ne soient pas étudiées pendant les essais incendie, nous savons que les propriétés mécaniques du matériau (module d'Young, contrainte limite à la rupture, ...) vont être modifiées suite aux changements de phases et de microstructure de la

matrice gypseuse. Cette évolution de la microstructure va générer des tensions internes locales qui vont s'externaliser localement par des variations dimensionnelles et à terme l'apparition de fissures.

A l'échelle d'un élément de structure, les propriétés intrinsèques sont inter-corrélées et évoluent simultanément jusqu'à la ruine du matériau. Il apparaît clairement au travers de ces résultats que la compréhension du comportement global d'un élément de structure soumis à une élévation de température de type incendie réside dans la compréhension des différents paramètres à une échelle locale, voire microscopique. Il est difficile d'estimer la part de chacune de ces contributions dans un environnement aussi complexe, c'est pourquoi, des études à différentes échelles ont été développées, afin de mettre en avant l'évolution de chacun de ces paramètres avec la température.

I.2.2.2 Essais de caractérisations à hautes températures

De nombreux travaux s'attachant à la caractérisation des propriétés de transferts des matériaux à base de gypse sont présents dans la littérature. Ils caractérisent un large panel de matériaux par des techniques d'analyses variées. Nous ne traiterons dans cette partie que l'identification des paramètres suivants : changements de phases, masse, variations dimensionnelles, porosité, capacité calorifique, variation d'enthalpie, conductivité thermique, porosité, perméabilité, résistance mécanique pour un ensemble de matériaux jugé représentatif en fonction de la température. Le Tableau I-6 regroupe les caractéristiques des matériaux présentés. Ces matériaux seront par la suite désignés par le numéro leur correspondant dans le tableau.

Tableau I-6 : Caractéristiques d'échantillons à base de gypse.

Désignation	Type	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Composition (% massique)			Dimensions (mm ³)	Technique de mesure de la conductivité thermique
			Gypse	Calcite	Magnésite		
[39]	β					Mesure dilatométrique et masse discontinue	
[54]X [54]C	Type X Type C	648 732				Cylindre hauteur 3,5 diamètre 10	Conductimètre
[55]1 [55]2 [55]3 [55]4	Type 1 Type 2 Type 3 Type 4	735 840 740 870	80,9 62,2 76,5 98	12,3 32,2 4,2	4,7		Plaque chaude gardée
[56]R [56]RH [56]X	Regular Regular heavy Type X	572 616 654-733				30-40 x 10-10 x 13-13	Conductimètre
[57]X [57]C	Type X Type C	711 752				152 x 50 x 15,9 3h	Hot disk à froid Calorimètre en température
[58]	Type X	700				203 x 51 x 15,9 1h	
[53]W [53]F	Wallboard Fireline	770 623				10 x 10 x 25	Plaque chaude gardée
[59]	Type X	698					Conductimètre
[60]	β	855-886					Hot disk
[42]	β industriel	1050					Fil chaud et choc thermique
[61]1 [61]2	Type 1 Type 2	820 1040					
[62]	β						

I.2.2.2.1 Changement de système cristallin

Lorsque le gypse est soumis à une élévation de température, celui-ci subit différents changements de phases qui ont pu être mis en évidence par diffraction des rayons X thermodépendante et de neutrons [12, 39, 63-65]. L'ensemble de ces travaux a mis en avant la déshydratation du gypse en hémihydrate, pour des températures comprises entre 80 et 150°C, puis en anhydrite III pour des températures allant de 110 à 250°C. Pour des études en température inférieure à 700°C, le dernier changement de phases observé est la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II qui a lieu entre 280 et 400°C.

I.2.2.2.2 Evolution massique $\Delta m/m_0$

Le suivi massique est principalement réalisé sur des échantillons réduits en poudre, à l'aide d'analyse thermogravimétrique (ATG). Des essais de mesures discontinues, sur des échantillons massifs, sont également réalisés par stabilisation thermique. La Figure I-22 présente le suivi massique de matériaux à base de gypse.

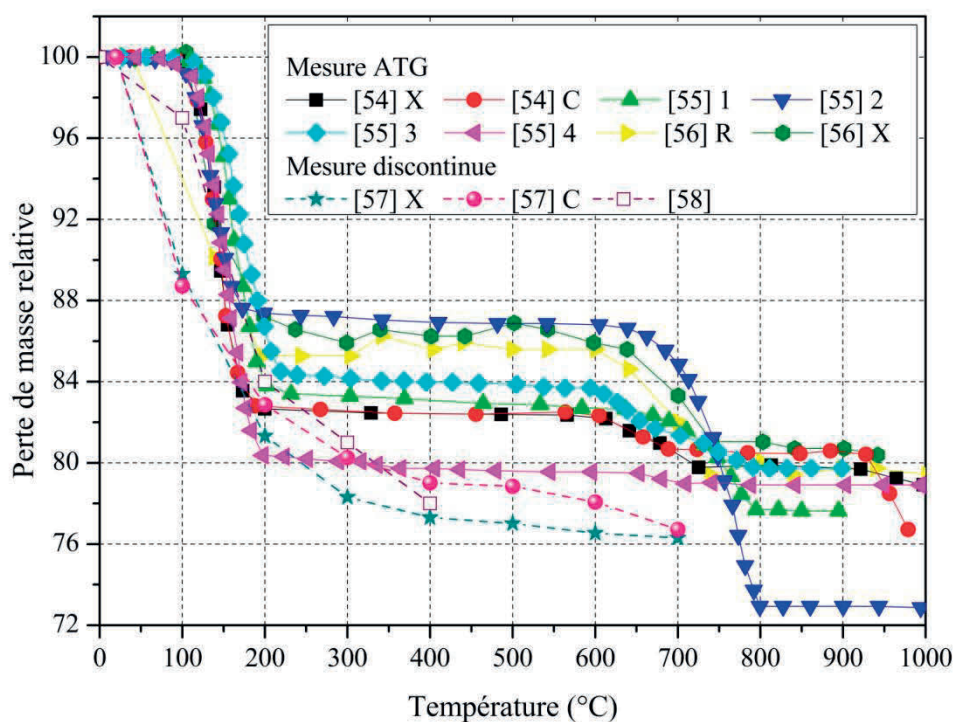


Figure I-22 : Suivi massique de différents échantillons à base de plâtre.

Pour l'ensemble des matériaux étudiés par ATG, la masse diminue pour des températures comprises entre 80 et 250°C. Cette perte est due à la déshydratation du gypse qui se transforme en anhydrite III et donne accès à la pureté du matériau. Pour les matériaux constitués uniquement de gypse, cette perte est de 21,6%.

La teneur en gypse des différents matériaux étudiés est comprise entre 62 et 98 %. En effet, ils contiennent des impuretés et de nombreux ajouts, c'est pourquoi on observe d'autres pertes de masse à plus haute température. Le matériau [52]2, par exemple, présente une perte de masse sur la plage de température 600 – 700°C qui est due à la décarbonatation du carbonate de magnésium. Entre 650 et 800°C, la masse diminue également comme on peut le constater sur tous les matériaux sauf le [52]4. Cette diminution est quant à elle due à la décarbonatation du carbonate de calcium. A 950°C, une perte de masse est observée pour certains matériaux mais elle n'est pas attribuée à un composé dans la littérature. Les études ne sont que rarement poussées à de plus hautes températures. Le comportement du plâtre avec la température est donc fortement lié à la proportion de chacune des phases.

La gamme de température réactionnelle est dépendante de la rampe de chauffe d'une part et de la masse initiale d'autre part. De plus, certaines études soupçonnent l'effet de la pression de vapeur saturante dans la cellule de mesure qui aurait tendance à retarder les phénomènes de perte de masse.

Sur les échantillons massifs, le comportement observé est différent. Les échantillons [54]X et [54]C sont découpés aux dimensions 152 x 50 x 15,9 mm³ et sont chauffés pendant trois heures à une température imposée alors que les échantillons [55] ont pour dimensions 203 x 51 x 15,9 mm³ et sont chauffés pendant une heure.

Pour ces matériaux, on observe une perte de masse entre 0 et 400°C, suivi d'une stabilisation pondérale pour [54]X et [54]C. La différence de réactivité entre [54]X et [54]C, et [55] est due à la période de stabilisation thermique du matériau qui influe sur la cinétique de déshydratation et l'homogénéisation de l'ensemble de l'échantillon. Plus ce temps de stabilisation est important, plus le matériau s'homogénéise et se déshydrate. Ce phénomène est également à l'origine de la différence de comportement avec les mesures ATG. C'est pourquoi la stabilisation massique n'est atteinte qu'à 400°C, la température au sein du matériau n'est pas homogène. Les différences observées entre [54]X et [54]C sont elles dues à la variation de composition.

Ces mesures permettent de mettre en avant l'importance de la rampe de chauffe et donc l'importance de la considération de la cinétique chimique dans l'ensemble des modèles afin de tenir compte des changements de phases locaux.

I.2.2.2.3 Dilatométrie $\Delta l/l_0$

Le comportement thermomécanique du gypse a été étudié par analyse thermodilatométrique (ATM) et par mesures discontinues des variations dimensionnelles. Les variations thermo-dilatométriques mesurées sont présentées sur la Figure I-23.

Les mesures continues sont réalisées sous rampes de chauffe constantes. Nous pouvons noter l'effet de la rampe de chauffe sur les mesures ATM. A plus haute rampe de chauffe, les phénomènes dilatométriques sont déplacés vers de plus hautes températures.

Les mesures réalisées pour des rampes de chauffe comprises entre 5 et 10°C.min⁻¹ présentent un comportement semblable pour l'ensemble des matériaux jusqu'à une température de 400°C. Le gypse se dilate dans un premier temps jusqu'à des températures de 120°C. Différents retraits sont ensuite observés. Entre 120 et 200°C, un retrait inférieur à 0,5% est induit par la déshydratation du gypse. Entre 350 et 450°C, un retrait plus important est observé (entre 1 et 3%). Celui-ci est dû au changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II. A plus haute température, le matériau ne cesse de se contracter. Le retrait observé est alors fortement dépendant de la composition du matériau pouvant varier de 1 à 6%. Pour des températures supérieures à 850°C, les matériaux subissent un brusque retrait pouvant aller jusqu'à 0%. Ce retrait semble moins important et apparaît à de plus hautes températures pour les matériaux destinés à la protection incendie. Ces variations dimensionnelles entraînent à terme la déstructuration du matériau.

Pour les mesures discontinues, des échantillons sont mis au four pour une condition de température fixée pendant une durée d'une heure et de trois heures pour [55] et [54]X et [54]C respectivement, puis sortis du four et mesurés. La durée du palier isotherme ne semble pas à première vue influencer sur les mesures dilatométriques. On remarque que le comportement global est similaire à celui mesuré en continu. Cependant, aucune dilatation n'est observée à faible température, et le retrait final est moins élevé. Bien que les travaux s'assurent d'une stabilisation de la masse et de la température, il est possible que ces différences soient liées à la différence de taille des échantillons qui nécessiteraient un traitement thermique différent, afin de s'assurer de l'homogénéité des échantillons comme on a pu le voir précédemment avec le suivi massif.

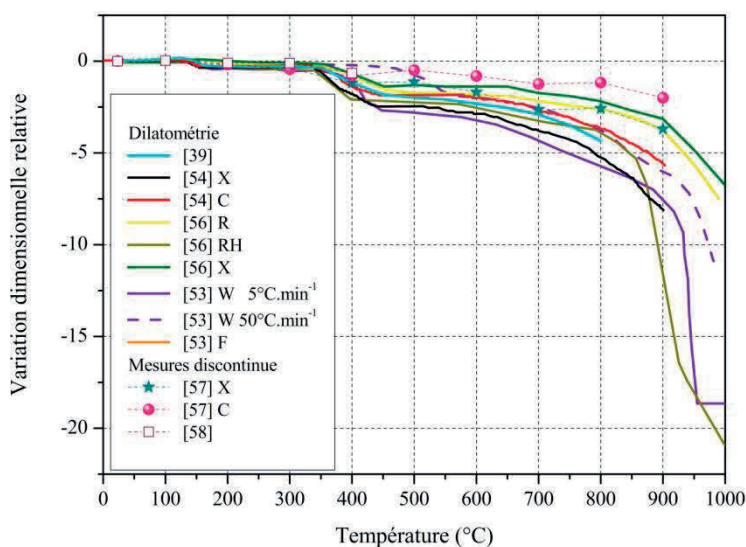


Figure I-23 : Comportement dilatométrique de plâtres.

1.2.2.2.4 Masse volumique ρ

La masse volumique de panneaux à base de gypse est très variable allant de 500 à 1200 kg.m⁻³. Elle est fortement dépendante de la formulation, du taux de gâchage, du conditionnement et de la mise en œuvre des matériaux.

La Figure I-24 représente la variation relative de la masse volumique de différents matériaux à base de plâtre en fonction de la température. Pour l'ensemble des matériaux, on peut observer une diminution de la masse volumique entre 80 et 200°C. Cette diminution de la masse volumique est due à la déshydratation du gypse en anhydrite III. A plus haute température, le comportement est dépendant de la composition. Le matériau composé de plâtre seul, [5] 4, voit sa masse volumique augmenter jusqu'à atteindre une stabilisation vers les 900°C. Cette augmentation est due à la contraction du matériau comme nous avons pu le voir précédemment. Les ajouts présents dans les autres matériaux permettent une stabilisation mécanique du matériau et donc de la masse volumique jusqu'à 600°C. Les matériaux contenant de la calcite, [5] 1 et [5] , voient leur masse volumique décroître. A l'inverse ceux contenant de la magnésite et de la calcite la voient augmenter ce qui est dû à la forte contraction du matériau accompagnant ces pertes de masse.

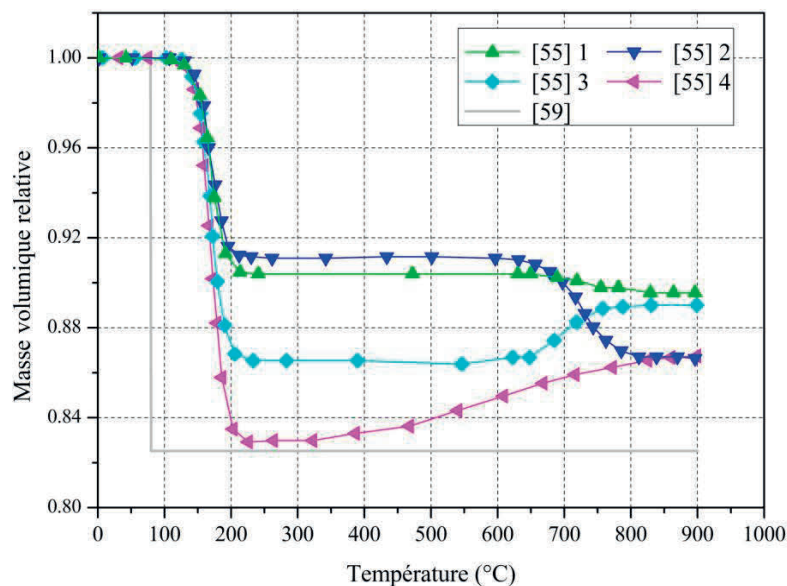


Figure I-24 : Evolution de la masse volumique relative de différents plâtres avec la température.

1.2.2.2.5 Conductivité thermique λ

A température ambiante les valeurs de conductivité thermique sont comprises entre 0,14 et 0,56 W.m⁻¹.K⁻¹ (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) mesurée à température ambiante sur différents matériaux.

Réf.	[59]	[53] W	[53] F	[55]1	[55]2	[55]3	[55]4	[54] X	[54] C	[57]X	[57]C	[56]R	[56]X	[42]
λ	0,25	0,20	0,25	0,28	0,3	0,23	0,32	0,24	0,23	0,18	0,14	0,36	0,23	0,45

Cette hétérogénéité à température ambiante a plusieurs origines. L'ensemble des matériaux a une composition chimique différente ce qui influe sur la valeur de la conductivité thermique. De plus, les matériaux ne sont pas tous conservés dans les mêmes conditions ce qui modifie la quantité d'eau de saturation dans la matrice gypseuse et par conséquent la conductivité thermique initiale comme a pu le montrer Quénard [60]. A température ambiante, plus le matériau est saturé en eau, plus sa conductivité thermique est élevée (Figure III-26).

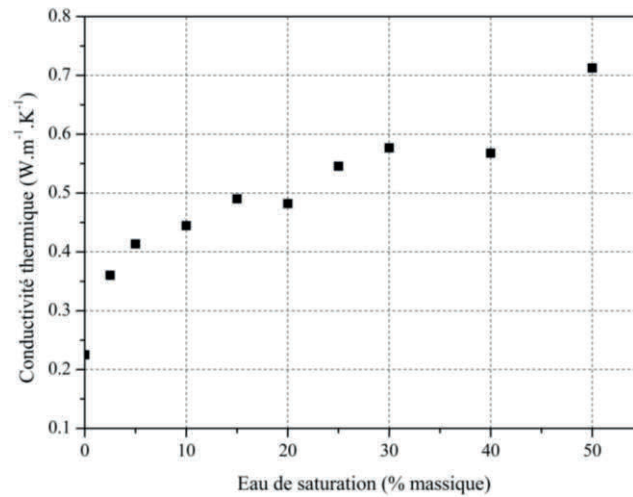


Figure I-25 : Influence de la saturation en eau sur la conductivité thermique à température ambiante [60].

L'évolution de la conductivité thermique normalisée en fonction de la température est présentée sur la Figure I-26. Ces mesures permettent de mettre en avant un comportement semblable pour l'ensemble des données réalisées mise à part celle de Park, [57]X et [57]C. Cette différence est sûrement imputable à la technique utilisée dans ces derniers travaux qui est très différente des autres.

En effet, les résultats de Park mesurés par la méthode du hot disk et par calorimètre sont très différents : 0,258 contre 0,18 pour les panneaux de type X et 0,276 contre 0,14 pour les panneaux de type C respectivement. Ces divergences mettent en évidence l'influence de la technique expérimentale. En fonction de la température, les mesures sont réalisées par calorimétrie. Quel que soit le matériau, dans ces conditions, la conductivité thermique augmente avec la température.

Pour les autres matériaux, la conductivité thermique est stable ou diminue très faiblement entre la température ambiante et 100°C. Entre 100 et 200°C, la conductivité

thermique décroît de manière importante. Ceci est due à la déshydratation du plâtre qui voit sa porosité augmenter par le départ de molécules d'eau. La conductivité thermique augmente ensuite de manière linéaire jusqu'à une température de 100°C. A partir de cette température les comportements diffèrent. Certains voient leur conductivité thermique augmenter brusquement alors que pour d'autres l'augmentation reste faible. Cette augmentation serait attribuée à la modification du réseau poreux. Les pores coalescent, la fraction solide se densifie, les transferts de chaleur par convection et conduction sont donc accrus.

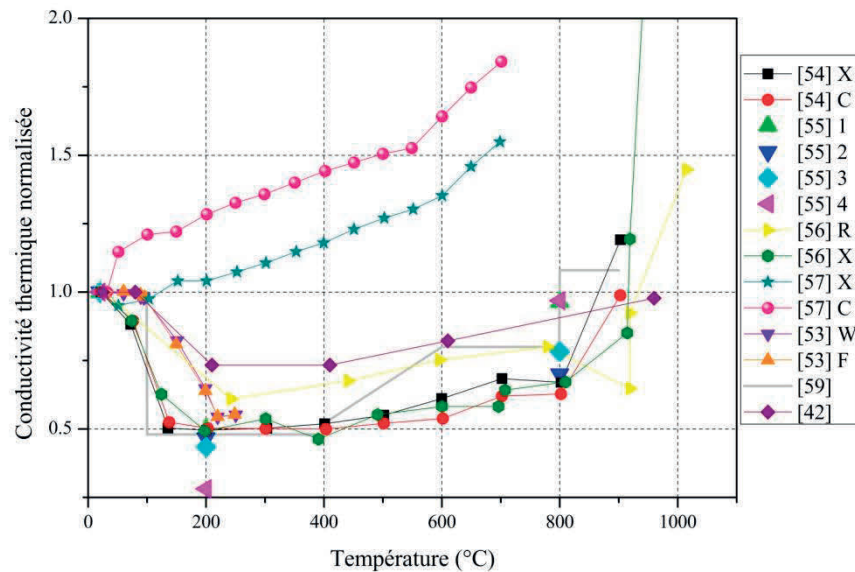


Figure I-26 : Suivi thermique de la conductivité thermique normalisée.

I.2.2.2.6 Capacité calorifique et enthalpie de réaction

Les mesures de la capacité calorifique et des enthalpies de réaction sont généralement réalisées de manière simultanée par DSC. Nous nous intéresserons ici à la contribution de chacune de ces grandeurs.

La Figure I-27 présente des résultats de mesures DSC. Elle permet d'avoir accès aux valeurs directes des C_p dans des plages de température ne présentant pas de changement de phases. Les valeurs d'enthalpie sont elles obtenues par intégration des différents pics endothermiques ou exothermiques.

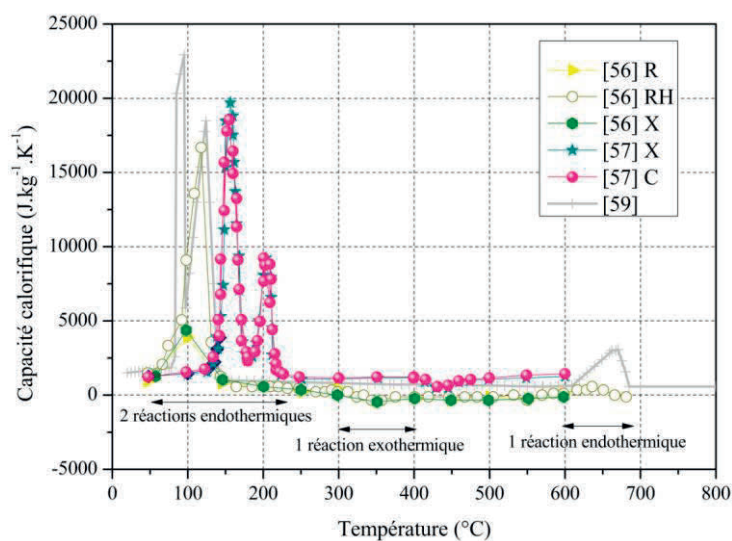


Figure I-27 : Evolution de la capacité calorifique en fonction de la température.

I.2.2.2.6.1 Capacité calorifique C_p

Benichou *et al.*, [56] présentent des valeurs de capacité calorifique allant de $-0,6$ à $1,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur un ensemble de plaques de plâtre industrielles pour des températures comprises entre 0 et 700°C . Park *et al.*, [57] obtiennent quant à eux des valeurs comprises entre $0,891$ et $1,017 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 0 et 600°C également sur des plaques de plâtre industrielles. Sultan [59] présente quant à lui un C_p évoluant avec la température dans cette même gamme de température. Les valeurs mesurées possèdent le même ordre de grandeur. Ces écarts proviennent de la différence de formulation et d'expérimentation.

I.2.2.2.6.2 Enthalpie de réaction ΔH

On voit apparaître sur la Figure I-27 trois réactions endothermiques et une réaction exothermique. Le ou les pics exothermiques, entre 75 et 200°C , sont dus à la déshydratation du gypse. Ce changement de phases se fait en passant par un intermédiaire réactionnel l'hémihydrate. En fonction des conditions de mesures, on observe deux pics fins ou un pic assez large. Entre 00 et 400°C , l'anhydrite III se transforme en anhydrite II par réaction exothermique. Le phénomène endothermique observé entre 600 et 700°C est caractéristique de la décarbonatation.

Les enthalpies de transformation peuvent soit être calculées soit être mesurées. Les mesures de ΔH ne sont pas directement comparables car elles sont réalisées pour le matériau et non pas ramenées à la masse de gypse réelle du matériau. La composition des matériaux n'étant que rarement connue, les valeurs de ΔH ne sont donc pas comparables. De plus, il est facile de surestimer ou de sous-estimer l'enthalpie, en fonction de l'aire du pic considérée. La différence entre les mesures réalisées sur des sulfates de calcium dihydratés purs en est la preuve (Tableau I-8).

Différentes théories sont présentées dans la littérature. Thomas [66] présente la théorie d'Andersson et Jansson. L'enthalpie est alors calculée comme étant la somme de la chaleur de la réaction et la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau de structure et d'adsorption (prise à % soit 61 kJ.kg^{-1}). Weber [67] lui base ses calculs sur les valeurs thermodynamiques et ne tient pas compte de l'eau adsorbée. Si l'on considère le gypse exempt d'eau adsorbée, l'enthalpie est donc comprise entre 6 et 650 kJ.kg^{-1} pour un hémihydrate.

Tableau I-8 : Enthalpie réactionnelle des différentes réactions apparaissant dans les matériaux à base de gypse (kJ.kg^{-1}). 1 : pour la déshydratation du gypse en hémihydrate. 2 : pour la déshydratation de l'hémihydrate en anhydrite III. : pour la déshydratation totale du gypse. 4 : pour la décarbonatation de la calcite et 5 : pour la décarbonatation de la magnésite.

Référence		ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	ΔH_5
Mesurée sur des minéraux purs						
[68]	Satin Spar Gypsum			704		
	Gypsum var			656		
	Alabaster					
[55]				560	2000	2500
Calculée						
[66]	α	515	168	683		
	β	527	182	708		
[67]	α			642		
	β			650		

I.2.2.2.7 Porosité

La porosité à température ambiante est une grandeur qui est contrôlée car elle est directement liée à la tenue mécanique du matériau et aux propriétés de transfert de masse. Cependant, son évolution avec la température est méconnue. Les rares travaux rapportent une augmentation de la porosité de 16 à 20 % après déshydratation du matériau [61].

Tableau I-9 : Valeurs de porosité (%) mesurées sur différents matériaux avant et après déshydratation.

Référence	Avant déshydratation	Après déshydratation
[61]1	62	74
[61]2	66	77

I.2.2.2.8 Perméabilité

Le plâtre est un matériau perméable. Pourtant sa perméabilité n'est que rarement mesurée comme on peut le voir dans le Tableau I-10. Les valeurs de perméabilité mesurées possèdent le même ordre de grandeur (10^{-14} m^2). Les écarts entre les mesures sont dus à la différence de composition et aux hétérogénéités du matériau. Shepel *et al.* [61] ont montré que la présence de papier, moins perméable que le plâtre, diminue la valeur de la perméabilité

du matériau. Lorsque le gypse est chauffé, après déshydratation, sa perméabilité augmente. Ce phénomène est dû à la déshydratation du gypse induisant une augmentation de la porosité et donc de la perméabilité.

Tableau I-10 : Valeur de perméabilité en m^2 .

Référence	Avec papier	Sans papier	Sans papier après déshydratation
[67] Kumaran	$6,3 \cdot 10^{-14}$		
[67] Basset	$1,7 \cdot 10^{-14}$		
[69]		$5,0 \cdot 10^{-14}$	
[61]1	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$7,2 \cdot 10^{-14}$	$8,4 \cdot 10^{-14}$
[61]2	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$

I.2.2.2.9 Résistance mécanique

Peu de travaux sont dédiés à l'étude du comportement mécanique de matériaux à base de plâtre sous chargement thermique. En effet, mesurer des résistances mécaniques en température est complexe. Des bancs de mesures de flexion ont alors été développés afin d'estimer la contrainte limite à la rupture et le module d'Young. Les travaux de Cramer [58] sont réalisés avec des échantillons de panneaux de type X de dimensions $177,8 \times 50,8 \times 15,9 \text{ mm}^3$ coupés suivant la largeur ou la longueur du panneau. Les travaux de Rahmanian [53] sont eux réalisés sur des panneaux Wallboard et Fireline coupés aux dimensions $300 \times 100 \times 12,5 \text{ mm}^3$. Au cours de ces travaux, le module élastique et la contrainte de rupture des matériaux par flexion 3 points sont mesurés en fonction de la température. Les travaux de Cramer sont réalisés jusqu'à une température de 400°C ; ceux de Rahmanian sont réalisés jusqu'à 00°C , mais pour des températures supérieures à 400°C , le comportement du matériau est très irrégulier et aucune tendance n'a pu être mise en avant. Les résultats obtenus dans ces conditions sont présentés dans les Tableau I-11 et Tableau I-12.

Tableau I-11 : Module d'élasticité estimée (GPa) en fonction de la température.

Température	[55] longueur	[55] largeur	[50]W	[50]F
20	2,5	1,75	1,573	2,378
80			1,964	2,797
100	1,41	1,15		
180			0,518	0,875
200	0,94	0,48		
300	0,58	0,54	0,575	0,792
400	0,47	0,52	0,394	

Tableau I-12 : Contrainte limite à la rupture mesurée (MPa) en fonction de la température, en flexion trois points.

Température	[55] longueur	[55] largeur	[50]W	[50]F
20	3,79	2,25	1,607	2,401
80			1,728	3,014
100	3,76	1,64		
180			0,643	1,198
200	2,37	1,09		
300	0,93	0,66	0,751	1,513
400	0,26	0,14	0,568	

Pour les plaques utilisées en condition incendie type F et X, la contrainte limite à la rupture et le module d'élasticité sont plus élevés que pour les plaques de plâtre seules. Quelle que soit la nature des plaques, les propriétés mécaniques diminuent de façon considérable lorsque la température atteinte est celle de déshydratation.

Le module élastique du matériau initialement compris entre 1,5 et 2,5 GPa décroît avec la température et tend vers une valeur minimale après déshydratation du matériau.

La contrainte limite à la rupture diminue également avec la température. Elle est au minimum réduite de moitié. Pour les matériaux [50]W et [50]F, la contrainte limite à la rupture atteint une valeur minimale, alors que pour les panneaux de type X, elle ne fait que décroître.

Dans ces travaux, Rahmanian a également étudié le comportement mécanique résiduel d'éprouvettes $0 \times 20 \times 100 \text{ mm}^3$, de compositions identiques aux plaques industrielles Wallboard, préparées en laboratoire. Ces éprouvettes sont chauffées pendant une durée d'une heure à des températures comprises entre 40 et 180°C. La Figure I-28 présente les contraintes limites à la rupture mesurées en flexion et en compression. La résistance en compression reste supérieure à celle en flexion avec l'augmentation de la température. Les résistances chutent de manière non négligeable lors de la déshydratation du gypse et tendent vers une valeur seuil. Bien que les valeurs de contraintes limites à la rupture résiduelles ne peuvent être comparées à celle mesurées sur les éprouvettes Wallboard en température car les densités initiales sont différentes, toutes ces mesures montrent que les contraintes limites à la rupture diminuent avec la déshydratation du gypse et tendent vers une valeur seuil à la fin de cette période.

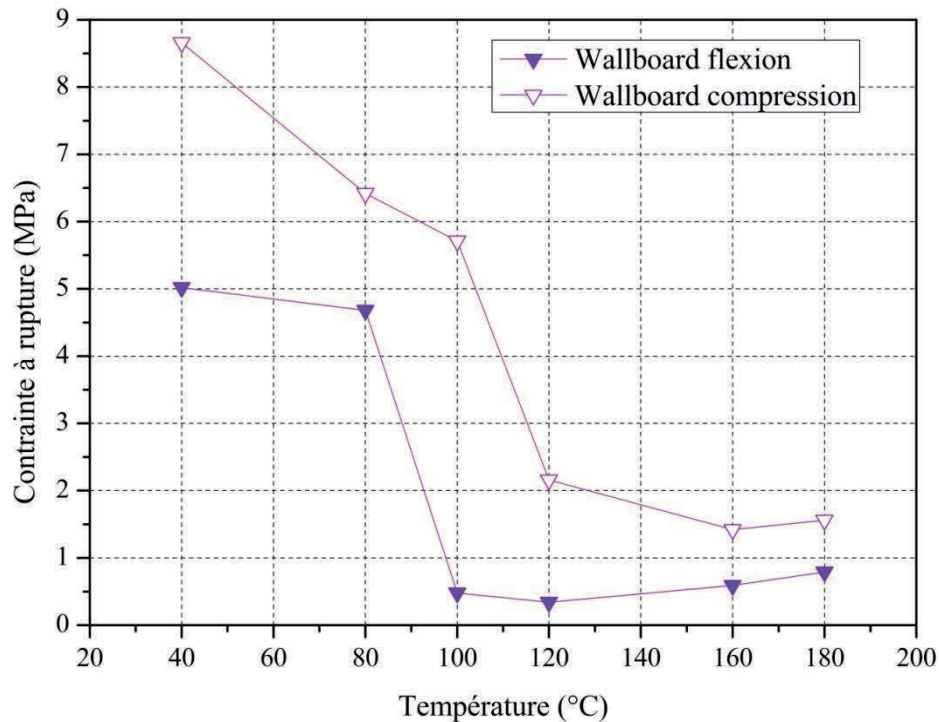


Figure I-28 : Contraintes limites à la rupture résiduelles en flexion et en compression en fonction de la température.

Les différents travaux présentés permettent de mettre en avant un comportement thermique similaire des propriétés étudiées pour l'ensemble des matériaux jusqu'à une température de 400°C. Jusqu'à cette température le comportement semble être gouverné par la matrice gypseuse. A de plus hautes températures, le comportement du matériau est lié à la composition et aux hétérogénéités structurales se développant dans la matrice.

I.2.2.3 Développement de modèle numérique

De nombreux modèles ont été développés afin de reproduire et de prédire le comportement de panneaux à base de gypse en condition incendie. Ces modèles sont tous basés sur l'équation de conservation de la chaleur. Cette équation laisse apparaître trois sources de transferts thermiques que sont la conduction, la convection et le rayonnement. Les paramètres d'entrée ρ , λ et C_p ou ΔH sont les grandeurs physiques thermo-dépendantes des matériaux imposés.

La littérature met en avant deux principaux types de modèles : les modèles intégrant les transferts thermiques seuls ou modèles thermochimiques et les modèles couplant les transferts thermique et massique ou modèles thermo-hydro-chimiques.

Les modèles thermochimiques sont des modèles purement conductifs. Les variations d'énergie interne du système dues aux changements de phases y sont intégrées [51, 54, 55, 59, 66, 70-75]. Différents choix de modélisation sont récurrents :

- la définition d'un C_p effectif. Le signal d'enthalpie est ajouté au signal de capacité calorifique,

- l'utilisation de l'enthalpie de réaction, à la place de la capacité calorifique dans l'équation de la chaleur.
- l'ajout d'un terme source, représentant les variations de chaleur du système.

Les modèles thermo-hydro-chimiques, plus complexes, tiennent compte des transferts conductifs et convectifs. Ces modèles ajoutent aux précédentes considérations le transfert de masse [61, 76-81]. Celui-ci traduit essentiellement la conservation de la masse et le mouvement de l'eau sous phase liquide et sous phase vapeur. Ces modèles nécessitent la connaissance de la perméabilité et de la porosité du milieu. Dans leur version plus complexe, la re-condensation de l'eau est également prise en compte. Ces modèles permettent d'identifier la pression de vapeur et de gaz dans l'ensemble du système.

L'ensemble de ces modèles permet de modéliser la propagation de température au sein d'un matériau soumis à une élévation de température. En fonction des hypothèses de modélisation, l'ensemble des phénomènes est plus ou moins bien retraduit sur le plan thermique [67]. Cependant, sur le plan mécanique aucun phénomène n'est retranscrit si un modèle d'endommagement n'est pas couplé aux équations de masse et de chaleur [51, 82].

I.3 Conclusion et orientations des travaux

Aujourd'hui, la littérature est riche d'informations sur le comportement des matériaux à base de sulfate de calcium, mais une description du comportement d'éléments d'ouvrage selon une démarche thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique n'est pas forcément encore disponible. Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans la continuité des travaux de Nguyen [51] pour lesquels l'approche thermochimique est particulièrement bien avancée.

En effet, le modèle numérique retenu est unidirectionnel et basé sur un couplage thermo-chimio-mécanique. Les changements de phases sont intégrés *via* l'utilisation d'un terme source fictif, ϕ_g , dans l'équation de propagation de la chaleur (I-6). Ce terme source est défini comme l'énergie de transformation du système (I-7).

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \phi_g = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{I-6})$$

$$\phi_g = Q \frac{\alpha}{t} - \rho H \frac{\alpha}{t} \quad (\text{I-7})$$

Q représente l'énergie totale de la réaction de changement de phases.

$\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est la vitesse d'avancement de la réaction.

α représente l'avancement de réaction.

ΔH est l'enthalpie de réaction.

L'influence de la température et de la cinétique sur les propriétés thermiques sont pris en compte *via* l'homogénéisation des paramètres d'entrée sur les intervalles de changement de

phases ((I-8) (I-9) (I-10)). Les indices avant et après signifient avant et après un changement de phases.

$$\rho_{\text{moy}} = (1 - \alpha) \rho_{\text{avant}} + \alpha \rho_{\text{après}} \quad (\text{I-8})$$

$$C_{p_{\text{moy}}} = (1 - \alpha) C_{p_{\text{avant}}} + \alpha C_{p_{\text{après}}} \quad (\text{I-9})$$

$$\lambda_{\text{moy}} = \frac{\lambda_{\text{avant}} (\lambda_{\text{avant}} \lambda_{\text{après}} - \alpha (\lambda_{\text{avant}} \lambda_{\text{après}}))}{\lambda_{\text{avant}} \lambda_{\text{après}} - \alpha (\lambda_{\text{avant}} \lambda_{\text{après}})} \quad (\text{I-10})$$

Dans un second temps, les propriétés structurales dont découlent le comportement mécanique comme la porosité, l'organisation inter et intra cristalline, les déformations volumiques sont intégrées au modèle. Concernant l'aspect mécanique, le lecteur pourra se reporter à [51] pour obtenir de plus amples détails.

Les différentes équations et considérations prises en compte imposent l'identification de différents paramètres : la densité, la conductivité thermique, les enthalpies de réaction, la capacité calorifique, l'avancement de réaction, la cinétique chimique, la porosité, ...

Il convient néanmoins de vérifier la représentativité à la macro-échelle des modèles cinétiques de changement de phases obtenue à la micro-échelle. Dans ce contexte, il convient également de fiabiliser les protocoles de caractérisation expérimentaux et de vérifier la « solidité » des modèles pour des vitesses de chauffe compatibles avec un événement incendie.

Au-delà des travaux de Nguyen, ces travaux se positionnent dans un contexte thermique hydrique chimique structural et mécanique à l'échelle macroscopique. Le cas de sollicitation de panneau sur une face est retenu sous un feu standard ISO 834. Vis-à-vis de l'état de l'art, l'amélioration des méthodologies expérimentales peut encore être envisagée par voie intrusive et non intrusive. L'obtention de données expérimentales fiables est un des objectifs de manière à poursuivre le développement du modèle numérique.

La combinaison des différentes sollicitations doit aboutir à une meilleure description du comportement des matériaux et éléments de structure même si nous nous focalisons essentiellement sur les matériaux à base de gypse.

Chapitre II Moyens de caractérisation et protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre, nous rassemblons les moyens expérimentaux utilisés, améliorés et développés au cours des travaux. Les méthodologies et protocoles sont également présentés.

La caractérisation à la micro-échelle est réalisée *via* la visualisation MEB, la microanalyse, la diffraction des rayons X, les analyses thermiques.

L'échelle mésoscopique est introduite *via* des tests thermogravimétriques développés au cours de la thèse.

Un compromis est trouvé pour représenter correctement le milieu poreux, reconstituer un essai de type dilatométrique et transposer les résultats de changements de phases issus de la micro-échelle *via* une géométrie cylindrique de 8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Après refroidissement, les éprouvettes servent à identifier la porosité et les propriétés mécaniques d'un milieu sollicité thermiquement mais homogène.

Un protocole s'appuyant sur des éprouvettes sphériques est fiabilisé de manière à obtenir une sollicitation isotrope extérieure d'éléments massifs et étendre les configurations de caractérisation des comportements.

A la macro-échelle, les moyens mis en œuvre au cours de la thèse de Nguyen [51] sont entièrement repris et améliorés pour obtenir des mesures simultanées et synchronisées permettant une description du comportement thermique hydrique chimique et structurale. Ce banc d'essai permet de solliciter une face d'échantillons plans de grandes dimensions 550 x 550 mm² et d'épaisseur constante fixée. La sollicitation thermique imposée correspond à l'ISO 4. L'autre face est en contact avec l'environnement à protéger. L'échantillon simplement posé ferme le four horizontalement.

Aujourd'hui avec cette configuration de test unidirectionnelle, la température est contrôlée au voisinage de la face exposée, le long de l'épaisseur et dans la zone de convection. Dans cette zone, l'humidité relative est également mesurée. Le flux radiatif à la face non exposée est enregistré simultanément. Enfin, le contrôle du déplacement et de l'endommagement de la face non exposée est possible.

II.1 Echantillonnage

Des échantillons de taille et de forme diverses ont été préparés à partir d'un hémihydrate β industriel, Extha Iberica, gâché à l'eau. La poudre est incorporée à l'eau afin d'obtenir un mélange fluide. Celui-ci est ensuite homogénéisé manuellement, puis au malaxeur pendant une durée de deux minutes pour les éprouvettes nécessitant une quantité de plâtre importante. Le mélange obtenu est alors moulé à notre convenance. Pour les échantillons possédant une face plane à l'air libre, celle-ci est tirée à la règle. Les éprouvettes sont démoulées une heure après la coulée. Les échantillons préparés sont placés en salle sèche

sous atmosphère contrôlée (Température ambiante 20°C, Humidité relative 50%) pour stabilisation pondérale.

II.1.1 Eprouvettes de petites dimensions

Ces éprouvettes sont réalisées avec un simple gâchage manuel. Le taux de gâchage (rapport massique de l'eau et du plâtre, E/P) utilisé pour ces échantillons est de 0,65. Différentes mises en forme ont été réalisées :

- Eprouvettes cylindriques de 8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur.
- Eprouvettes sphériques de 40 mm de diamètre.

II.1.1.1 Eprouvettes cylindriques de diamètre 8mm et de hauteur 10 mm.

Les cylindres sont préparés afin de mettre en place un suivi dilatométrique et massique de plâtre soumis à un programme de température isotherme. Afin d'assurer un suivi thermique au cœur des échantillons, des thermocouples de type K et de type S ont été disposés au cœur de certains cylindres pendant la coulée ou par perçage une fois sec.

Compte tenu de la taille classique des enchevêtrements des cristaux, la dimension de ces cylindres apparaît comme un volume représentatif du milieu poreux étudié. En outre, la taille retenue doit limiter le développement de gradients de température interne et par conséquent les risques de rupture (fissures par exemple). Par ailleurs, de par la perméabilité généralement admise dans la littérature, la taille des échantillons ne constitue pas un frein au transfert de masse. Par conséquent, on s'attend avec le choix de cette géométrie à ce que le comportement thermomécanique ne soit que faiblement bruité au cours de la chauffe.



Figure II-1 : Photographies d'échantillons cylindriques instrumentés ou non de thermocouple.

II.1.1.2 Eprouvettes sphériques de 40 mm de diamètre

Des échantillons sphériques ont été introduits dans cette étude afin de réaliser des tests thermogravimétriques à une échelle plus grande que celle habituellement utilisée. Cette géométrie est retenue car la propagation de la température y est isotrope. Des moules spécifiques ont été développés. Ils sont constitués de deux parties amovibles et de quatre thermo-guides de 0,5 mm de diamètre permettant la mise en place de quatre thermocouples au sein de la sphère pendant la prise (Figure II-2). Une partie des sphères étudiées est instrumentée de thermocouples positionnés pendant la coulée (Figure II-3).

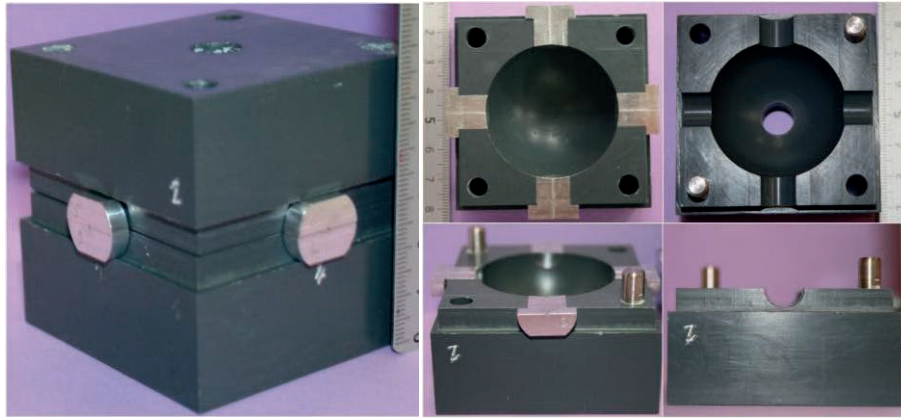


Figure II-2 : Moule sphérique

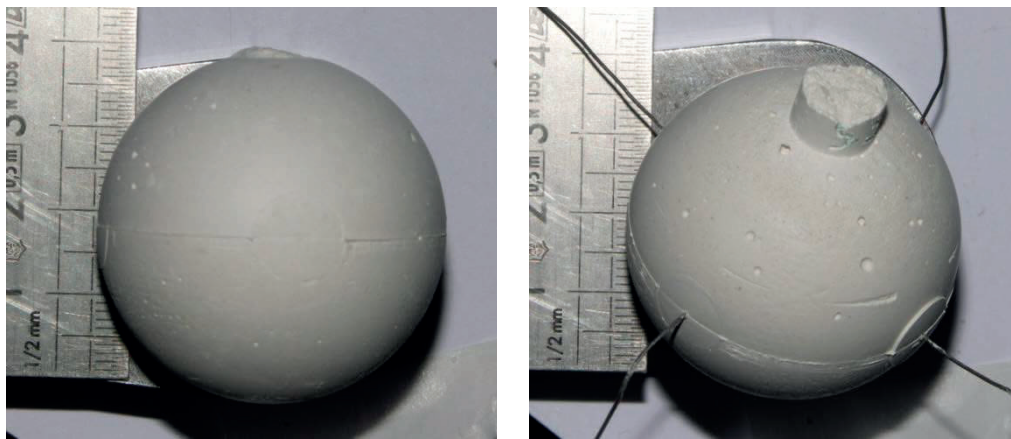


Figure II-3 : Echantillons sphériques de 40 mm de diamètre instrumenté et non instrumenté.

II.1.2 Préparations d'éprouvettes de grandes dimensions

Différentes mises en forme ont ainsi été réalisées :

- Eprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.
- Eprouvettes cylindriques de 60 mm de hauteur et 40 mm de diamètre.
- Eprouvettes $90 \times 160 \times 40 \text{ mm}^3$.
- Plaques de plâtre de dimensions surfaciques $550 \times 550 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur, e , variable comprise entre 20 et 60 mm.

II.1.2.1 Eprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$

Ces éprouvettes ont été préparées avec des taux de gâchage variables (0,35 ; 0,45 ; 0,55 ; 0,65 ; 0,75 ; 0,95 et 1,5). Elles sont utilisées pour caractériser le matériau de base dans son ensemble.

II.1.2.2 Eprouvettes cylindriques

Le taux de gâchage retenu pour ces échantillons est de 0,65. Ils sont utilisés pour déterminer une valeur de référence de perméabilité du plâtre pris.

II.1.2.3 Eprouvettes 90 x 160 x 40 mm³

Le taux de gâchage retenu pour ces éprouvettes est de 0,65. Elles sont utilisées pour estimer la conductivité thermique du plâtre.

II.1.2.4 Plaques de plâtre

Le taux de gâchage est de 0,65. Des plaques de plâtre d'épaisseur 0, 40 et 60 mm ont été moulées. La surface coffrée est la face chaude de l'échantillon (exposée au feu) et la face non coffrée représente la face froide.

Pour chaque épaisseur étudiée, une plaque au minimum est instrumentée de thermocouples disposés à différentes épaisseurs afin de suivre l'évolution thermique au sein de la plaque. Seule la partie centrale de l'échantillon est instrumentée pour s'affranchir des effets de bord. L'implantation des capteurs est réalisée le long de cercles concentriques de 100, 00 mm de diamètre dont le centre est le milieu de la plaque. Cela permet d'obtenir un éloignement suffisant de chaque capteur et d'éviter que ceux-ci n'agissent comme précurseurs de rupture du matériau (

Figure II-4). Des thermocouples de types K et de type S sont utilisés selon leur positionnement par rapport à la face exposée à la chaleur.

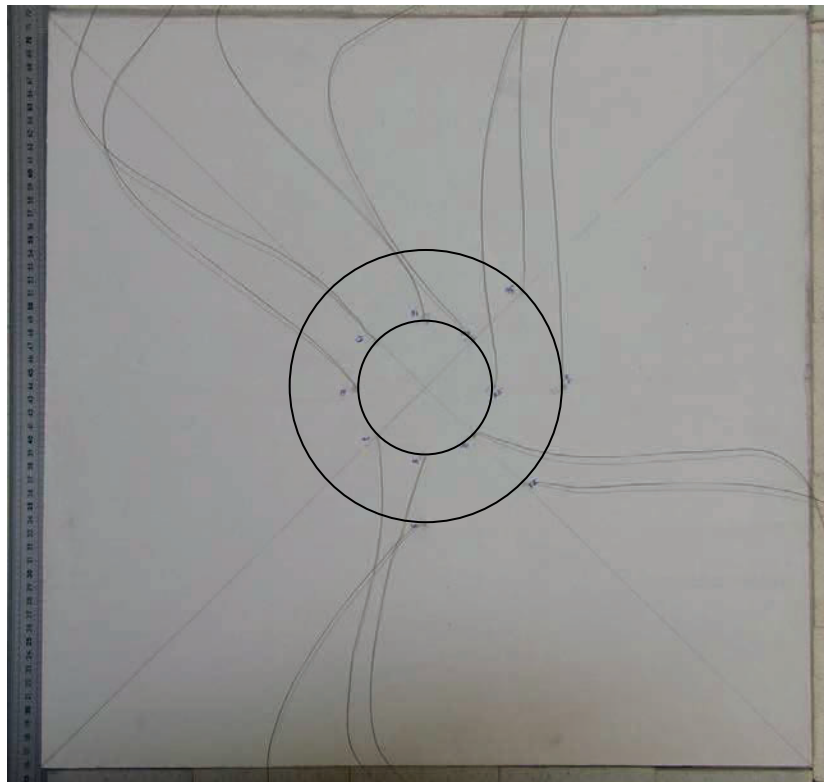


Figure II-4 : Plaque de 550 x 550 x 40 mm³ instrumentée de thermocouples.

L'implantation des capteurs dans l'échantillon peut être réalisée selon deux configurations (Figure II-5).

- Les capteurs peuvent être disposés perpendiculairement au flux de chaleur, minimisant ainsi les aléas de mesure au point chaud du capteur (Figure II-5 a) [51].
- Les capteurs peuvent être placés dans l'alignement du flux de chaleur (Figure II-5 b). Cette technique d'implantation, moins intrusive, est retenue pour cette étude. Elle permet de réduire considérablement les risques de rupture du matériau induits par la présence de capteurs. Cependant, il n'est pas exclu que la température en soit altérée, dans des conditions moindres, compte tenu des transferts de chaleur sur la hampe immergée.

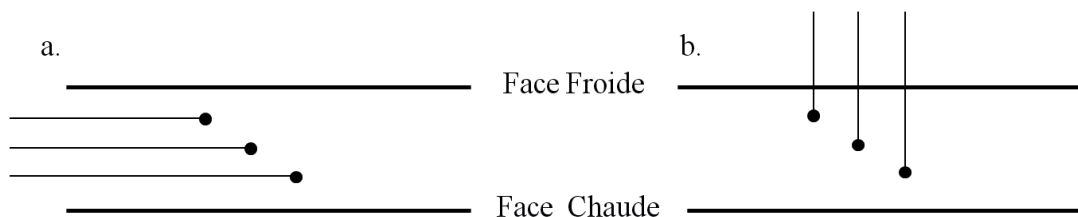


Figure II-5 : a. Implantation de thermocouples perpendiculaire au flux de chaleur.
b. Implantation de thermocouples parallèle au flux de chaleur.

La mise en place des capteurs est réalisée sur le matériau sec. Les orifices d'implantations des capteurs sont réalisés par perçage ($\varnothing = 0,6\text{mm}$) à l'aide d'une machine à commande numérique. La plaque est bridée sur la table, ce qui assure un bon référencement de la profondeur d'usinage. L'usinage de chaque orifice (sous flux d'air) est réalisé en différentes étapes et en ressortant systématiquement l'outil de l'orifice pour garantir l'élimination du plâtre autour de l'outil et du fond de l'orifice. Les profondeurs d'implantation sont référencées par rapport à l'une des faces et sont choisies en fonction de l'épaisseur de la plaque. Un fin film de colle est appliqué sur la hampe du capteur qui vient s'ajuster dans l'orifice. Le point chaud est en contact avec le fond de l'orifice. Le faible écart entre le diamètre du capteur et le diamètre de perçage, ainsi que l'utilisation du film de colle empêchent l'apparition d'un régime de convection dans la zone de mesure et assurent que le point chaud rend compte d'une température du matériau à une altitude fixée.

II.2 Caractérisation à la micro-échelle

Les analyses réalisées à la micro-échelle sont principalement basées sur des techniques de caractérisation sur poudre. L'ensemble des produits à caractériser est donc au besoin broyé avant analyse.

II.2.1 Diffraction des rayons X à température ambiante (DRX) et thermiquement dépendante (TDXD)

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés avec un diffractomètre θ - θ Panalytical X'Pert Pro équipé d'un tube Panalytical à anticathode de Cu (45 kV – 40 mA - $\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha\text{moyen}}} = 1,54 \text{ \AA}$) filtré par du Ni et d'un détecteur rapide à haute

résolution RTMS PANalytical X'Celerator en mode scanning. Les diffractogrammes sont enregistrés entre 5 et 75° pendant une durée de une ou onze heures, ce qui représente des mesures avec un pas de 0,00 6° et un temps d'acquisition de 50,165 s ou de 600,075 s respectivement. Ces diagrammes sont enregistrés à température ambiante.

Les analyses par diffraction des rayons X thermo-dépendantes sont réalisées sur le même diffractomètre équipé d'un four Anton-Parr HTK 1200. Les mesures sont réalisées en mode 2 θ entre 5 et 75°. Les rampes de montée en température ainsi que les temps d'acquisition sont modifiés en fonction des études réalisées. Ces enregistrements peuvent être réalisés sous flux de gaz. Dans cette étude nous avons utilisé de l'air sec ainsi que de l'azote.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la majorité des phases cristallines présentes. Les analyses de phases de ces diagrammes ont été effectuées à l'aide des logiciels PANalytical X'Pert HighScore et de la base de données ICDD PD -2 (2000).

II.2.2 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles ATD/ATG

Les analyses thermiques sont réalisées à l'aide d'un analyseur couplé thermo-différentiel et thermogravimétrique Pyris Diamond de Perkin Elmer. La référence utilisée est une nacelle de platine avec couvercle. Les mesures sont réalisées sous flux d'air sec de 0 mL.min⁻¹ ou d'azote de 100 mL.min⁻¹ sur une plage en température allant de 25°C à 970°C. La rampe de chauffe utilisée pour une simple caractérisation est de 5°C.min⁻¹. Pour les études cinétiques plus poussées, des rampes de chauffe comprises entre 0,5 et 100°C.min⁻¹ ainsi que des programmes isothermes ont été utilisés.

Pour chaque enregistrement, une ligne de base est réalisée afin de s'affranchir des pertes de masse et des variations thermiques des nacelles utilisées. L'ensemble des données est exploité à l'aide du logiciel Origin 7.5.

II.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage - DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La capacité calorifique et les enthalpies de changements de phases du gypse ont été mesurées de manière distincte par DSC.

Les mesures d'enthalpie sont réalisées au moyen d'une DSC 111 Setaram. Les enregistrements sont réalisés sous flux d'azote. Les nacelles utilisées sont en aluminium ce qui permet de travailler jusqu'à une température de 500°C. Différentes rampes de chauffe comprises entre 1 et 20°C.min⁻¹ ont été étudiées. Pour chaque programme, une ligne de base est enregistrée. Celle-ci est alors soustraite des mesures, pour mettre en évidence la variation de flux thermique d'un échantillon de masse, m, chauffé sous rampe de chauffe constante. Les changements d'états cristallins du système se traduisent par une modification du flux visible *via* les pics endothermiques ou exothermiques. L'aire de ces pics permet d'obtenir l'enthalpie de réaction.

Une fois les enthalpies mesurées, nous pouvons identifier les gammes de température où le matériau ne subit pas de changement de phases et voit seulement sa température augmenter. Les mesures de capacité calorifique massique sont réalisées sur ces plages de température.

Les capacités calorifiques sont mesurées au moyen d'une DSC Thermal Analysis Q10. Les nacelles utilisées sont en aluminium. L'ensemble des enregistrements est réalisé sous flux d'azote (40 mL.min⁻¹). La masse des échantillons est comprise entre 10,2 et 10,7 mg. La capacité calorifique est déterminée par une méthode en trois étapes de mesure : une première pour l'obtention de la ligne de base, une seconde avec un matériau calibrant, le saphir, et enfin le matériau à caractériser.

Une méthode thermique par palier (palier isotherme suivi d'une rampe de chauffe et enfin d'un autre palier isotherme) est utilisée et répétée pour chacune des étapes de mesure (Figure II-6) [83] [84].

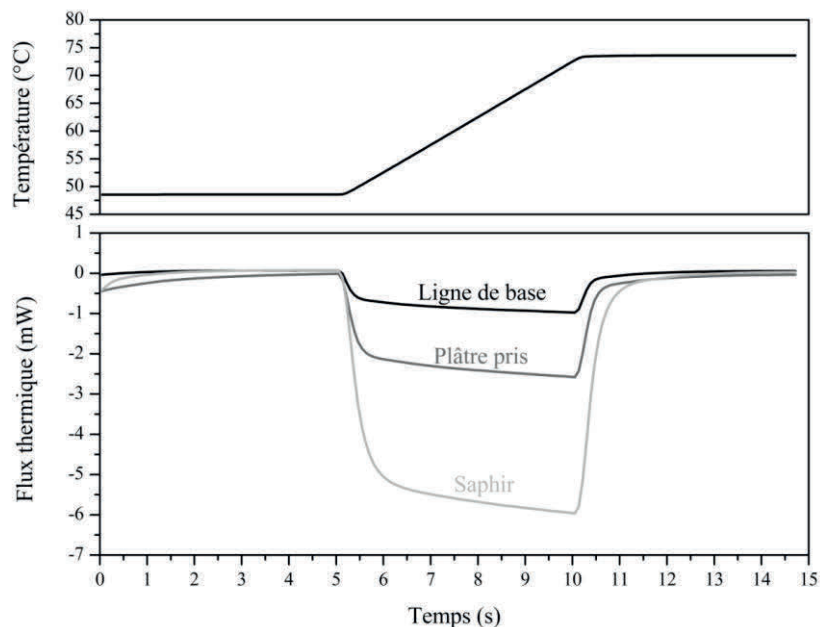


Figure II-6 : Méthode thermique appliquée avec des paliers de 5 min et une rampe de chauffe de 5°C.min⁻¹. Les différents résultats obtenus sans échantillon, avec référence et produit à caractériser sont cumulés sur la figure.

La soustraction de la ligne de base permet d'identifier le flux thermique associé à l'augmentation de température du saphir et du matériau en fonction de la température. La capacité calorifique massique étant définie comme suit :

$$C_p = \frac{dH/dt}{dT/dt} \frac{E}{m} \quad (\text{II-1})$$

Avec E , la constante de calibration de l'appareil dépendante de la température,
 m , la masse de l'échantillon en mg,

$\frac{dH}{dt}$, le flux thermique mesuré en mW,

$\frac{dT}{dt}$, la rampe de chauffe imposée en °C.s⁻¹.

L'introduction des valeurs du C_p du saphir sur l'ensemble de la gamme de température étudié [85], permet d'obtenir l'équation (II-2) et ainsi de calculer le C_p du matériau.

$$C_{p_{\text{matériau}}} = \frac{\frac{dH/dt_{\text{matériau}}}{dH/dt_{\text{saphir}}}}{\frac{m_{\text{saphir}}}{m_{\text{matériau}}}} C_{p_{\text{saphir}}} \quad (\text{II-2})$$

II.2.4 Résonnance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un Avance III Bruker 600 MHz (14,0T). La fréquence de Larmor du ¹H est respectivement de 600 MHz.

La sonde utilisée est une sonde MAS de 4 mm. Les mesures sont réalisées sur des échantillons sous forme de poudre.

La séquence utilisée est l'écho de Hahn avec un temps de recyclage de 5 s.

II.2.5 Analyse granulométrique

Les analyses granulométriques ont été réalisées au moyen d'un granulomètre laser CILAS. Les analyses sont réalisées en voie liquide. Les échantillons à base de sulfate de calcium sont dispersés dans de l'éthanol pur. La mesure est réalisée sur la suspension. Pour chaque échantillon, trois mesures sont réalisées au minimum.

II.2.6 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques et les analyses élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un MEB environnemental Hitachi TM-100EDX. Ce microscope permet d'étudier des échantillons massifs et non métallisés.

Afin d'améliorer la qualité de certaines observations, une partie des échantillons a été observée au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse (CMEBA), à l'aide d'un MEB JEOL JSM 6 01 . Le voltage utilisé est constant à 7 kV. Les échantillons étudiés doivent être le plus fin possible et disposés sur un disque de carbone fixé sur un plot métallique. Celui-ci est alors métallisé par pulvérisation cathodique d'un mélange or / palladium (JEOL JFC 1100).

II.3 Caractérisation à la méso-échelle

II.3.1 Porosité

En génie civil, la porosité apparente des roches et des bétons est mesurée par triple pesée après saturation en eau [86]. Les matériaux à base de sulfate de calcium sont hydrophiles et donc ne permettent pas de travailler en présence d'eau. Les travaux de Ling *et al.* [87] ont montré que le plâtre était inerte dans l'éthanol, l'eau traditionnellement utilisée est donc remplacée par de l'éthanol.

Les mesures de porosité ont été réalisées sur des échantillons solides de masse comprise entre 0,05 g et 0 g. L'échantillon à caractériser est au préalable pesé et mesuré si possible. Puis il est placé dans un dessiccateur où il est immergé dans l'éthanol. Le vide est réalisé dans le système jusqu'à saturation de l'échantillon.

Le vide cassé, on procède à une pesée solvostatique. L'échantillon est ensuite sorti du dessiccateur, l'éthanol surnageant est essuyé puis l'échantillon est pesé. Il est enfin séché, puis pesé une fois sec.

La porosité, ε , et la densité, ρ , peuvent alors être calculées de la manière suivante :

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume}_{\text{pores connectés}}}{\text{Volume}_{\text{échantillon}}} = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{éthanol}}} \quad (\text{II-3})$$

$$\rho = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{éthanol}}} \times \rho_{\text{éthanol}} \quad (\text{II-4})$$

Où $M_{\text{éthanol}}$ est la masse de l'échantillon saturée en éthanol pesé dans l'éthanol,
 M_{air} la masse de l'échantillon saturée en éthanol pesé dans l'air,
 M_{sec} la masse de l'échantillon,
 $\rho_{\text{éthanol}}$ est la masse volumique de l'éthanol.

II.3.2 Perméabilité

Les mesures de perméabilité ont été réalisées à l'aide d'un perméamètre à charge constante. Cette mesure consiste à maintenir une différence de pression constante entre les deux extrémités de l'échantillon et à mesurer le débit sortant lorsque le régime permanent est établi. La cellule de mesure permet d'étudier des échantillons cylindriques de 40 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur. Une pression de confinement de 8 bars est appliquée sur les parois de l'échantillon pour assurer l'étanchéité du système. Différentes pressions de percolation ont été retenues 1,2 ; 1 ; 0,8 ; et 0,6 bars. Le gaz utilisé pour ces mesures est l'hélium.

Une fois le régime permanent établi, la perméabilité apparente, K_a , peut être déterminée par la relation (II-5) [88].

$$K_a = \frac{QLP}{S(P_1 - P_2)} \quad (II-5)$$

Avec, η , viscosité du gaz,
Q, débit mesuré en sortie d'éprouvette,
L, longueur de l'éprouvette,
S, surface de l'échantillon,
P₂, pression en sortie de l'échantillon,
P₁, pression à l'entrée de l'échantillon.

II.3.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique du matériau stabilisé à température ambiante est obtenue par la méthode du choc thermique.

Deux échantillons de même composition et présentant au moins une surface bien lisse pincent une sonde de faible épaisseur. Celle-ci est composée d'un fil chauffant et d'un thermocouple. La sonde est raccordée à un circuit de puissance, de commande, d'enregistrement et de traitement des données. L'ensemble utilisé compose le CT-mètre (développement CSTB grenoble – SMEE). La précision de mesure selon le fabricant est de $\pm 5 \%$.

L'équilibre thermique du matériau est perturbé sur l'impulsion d'une quantité de chaleur délivrée par effet joule (fonction créneau). Toute la période de retour à l'équilibre thermique est enregistrée *via* le thermocouple. Le calage numérique de la solution analytique d'une dissipation purement diffusive dans un milieu semi-infini avec le signal de température enregistré permet d'identifier finalement la conductivité thermique. La méthode suppose par ailleurs un transfert purement radial autour du fil chauffant.

La technique fonctionne bien avec des matériaux homogènes à l'échelle macroscopique et la configuration utilisée permet d'effectuer des mesures jusqu'à une température limite de 80°C.

II.3.4 Résistance mécanique

Les résistances mécaniques sont mesurées sur des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Nous nous sommes intéressés à la mesure des contraintes à la rupture en flexion et en compression ainsi qu'à l'élasticité des matériaux. Les états de surface sont contrôlés avant sollicitations mécaniques.

II.3.4.1 Essai de flexion 4 points

Les essais de flexion sont réalisés sur une presse manuelle Labotest. Les échantillons sont mesurés avant sollicitation mécanique. La force appliquée, F, mesurée à la rupture, permet de calculer la contrainte à la rupture, σ_f , *via* l'équation (II-6).

$$\sigma_f = \frac{(L-l)F}{bh} \quad (\text{II-6})$$

Avec σ_f , contrainte de flexion limite à la rupture (N),
 F, force appliquée à la rupture (Pa),
 L, distance entre les appuis inférieurs (m),
 l, distance entre les appuis supérieurs (m),
 b, largeur de l'éprouvette (m),
 h, hauteur de l'éprouvette (m).

II.3.4.2 Essai de compression

Les essais de compression sont réalisés, à l'aide d'une presse Instron, sur les éprouvettes résiduelles des essais de flexion. Ceux-ci sont menés à vitesse constante de $0,25 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La force appliquée et le déplacement de la cellule sont enregistrés au cours du temps. Pour chaque série, un essai à vide est réalisé afin de s'affranchir des propriétés intrinsèques de l'instrumentation.

En compression, la contrainte à la rupture, σ_c , s'exprime comme le rapport entre la force appliquée à la rupture, F, et la surface sollicitée, S (II-7). Celle-ci correspond à la surface de la cellule de compression soit $40 \times 40 \text{ mm}^2$. La rupture est détectable par le passage à l'effort maximum.

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad (\text{II-7})$$

Le module d'Young est estimé en calculant la pente de la courbe (contrainte ; déformation) du matériau dans sa partie linéaire. La déformation de l'échantillon est accessible par le rapport entre le déplacement mesuré et la hauteur de l'échantillon.

II.3.5 Comportement de cylindres soumis à une condition de température isotherme

Des essais de suivi massique et dilatométrique par mesure discontinue à température fixée ont été développés. Pour cela, des échantillons cylindriques de dimensions 10 mm de hauteur et 8 mm de diamètre ont été retenus. Les dimensions retenues permettent de s'assurer d'une température homogène au sein du matériau et de s'affranchir des phénomènes mécaniques apparaissant à plus grande échelle tels que la fracturation, la fissuration ou encore les coups de sabre.

II.3.5.1 Four

Le four utilisé pour la réalisation de ces essais est un four programmable Thermolyne 04 0C . Il permet d'imposer des programmes de chauffe comprenant un à quatre segments : une rampe de chauffe suivie d'un palier de température puis d'une seconde rampe de chauffe et enfin d'un palier thermique (Figure II-7). Les températures, T_0 , T_1 , T_2 , les rampes de

chauffes, β_1 , β_2 , et les durées de palier thermique, t_1 , t_2 , sont les variables ajustables par l'utilisateur.

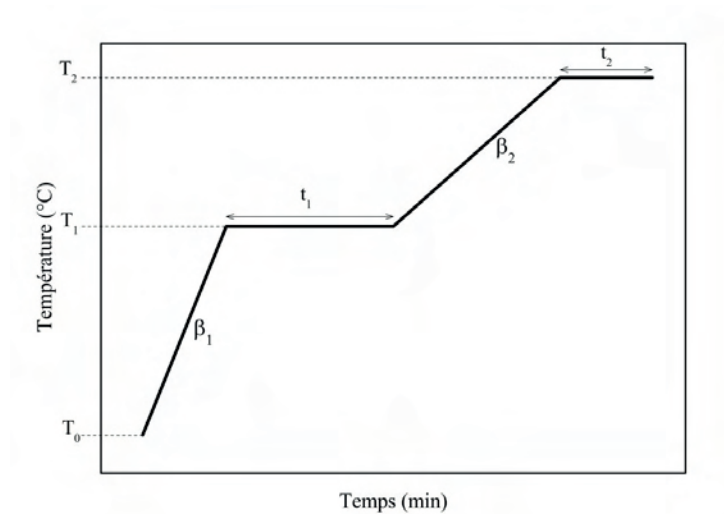


Figure II-7 : Illustration des programmes de température imposée et des paramètres modifiables.

Les rampes de chauffe peuvent être comprises entre $0,1$ et $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, la durée des paliers thermiques est comprise entre $0,1$ et $999,99$ minutes, et la température maximale du four est de 1200°C .

Le four est constitué d'une chambre de dimensions $55 \times 35 \times 35 \text{ cm}^3$. Elle est chauffée par quatre résistances électriques encastrées dans un matériau réfractaire, isolé par un isolant en fibre céramique. La température est rétro-contrôlée par un régulateur proportionnel automatique à l'aide d'un thermocouple en platine pour obtenir une information en retour.

II.3.5.2 Suivi thermique

La température dans l'enceinte du four est mesurée et contrôlée par un thermocouple de type S disposé dans l'enceinte. Elle est suivie avant et pendant l'essai afin de s'assurer de sa stabilité thermique.

Le suivi thermique au cœur de l'échantillon est assuré à l'aide d'un thermocouple de type K ou de type S en fonction de la température étudiée.

Chaque thermocouple est raccordé à une boîte de compensation de soudure froide *via* un câble de compensation et des mini connecteurs. La température de la boîte est mesurée par un thermocouple chromel-alumel-chromel dont le premier point chaud est placé dans la boîte de compensation et le second est placé au contact d'une solution de glace fondante. La température de la solution est mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure. L'acquisition des données est réalisée au moyen d'une centrale ORION et est pilotée par le logiciel LookOut MS. La fréquence d'échantillonnage des capteurs de température est de $0,2 \text{ Hz}$. Compte tenu des temps caractéristiques des régimes de transfert qui se produisent dans la zone de conduction, nous acceptons que l'énergie

contenue dans chaque signal est bien reconstituée au sens du critère de Shannon. La transformation des signaux mesurés en données physiques est réalisée par l'utilisation des lois d'étalonnage calées sur les données (tensions ; températures) des fournisseurs.

II.3.5.3 Mode opératoire

Pour chaque température étudiée, une série de cinq échantillons est étudiée. La masse et les dimensions de chacun d'entre eux sont relevées. Lorsque la température du four est stable, les échantillons sont disposés dans le four pour une durée d'une heure. Au terme de cette période, les échantillons sont sortis du four, pesés et mesurés avant d'être stockés pour analyses complémentaires.

II.3.6 Analyse thermogravimétrique à la macro-échelle

Un banc d'analyse thermogravimétrique à l'échelle d'un volume de matériau représentatif a été développé (Figure II-8). Celui-ci permet un suivi simultané de la masse d'un échantillon et de la température au sein d'un échantillon, lorsqu'il est soumis à une rampe de chauffe. Des échantillons de géométrie sphérique ont été développés, permettant des transferts isotropes au sein de l'échantillon.

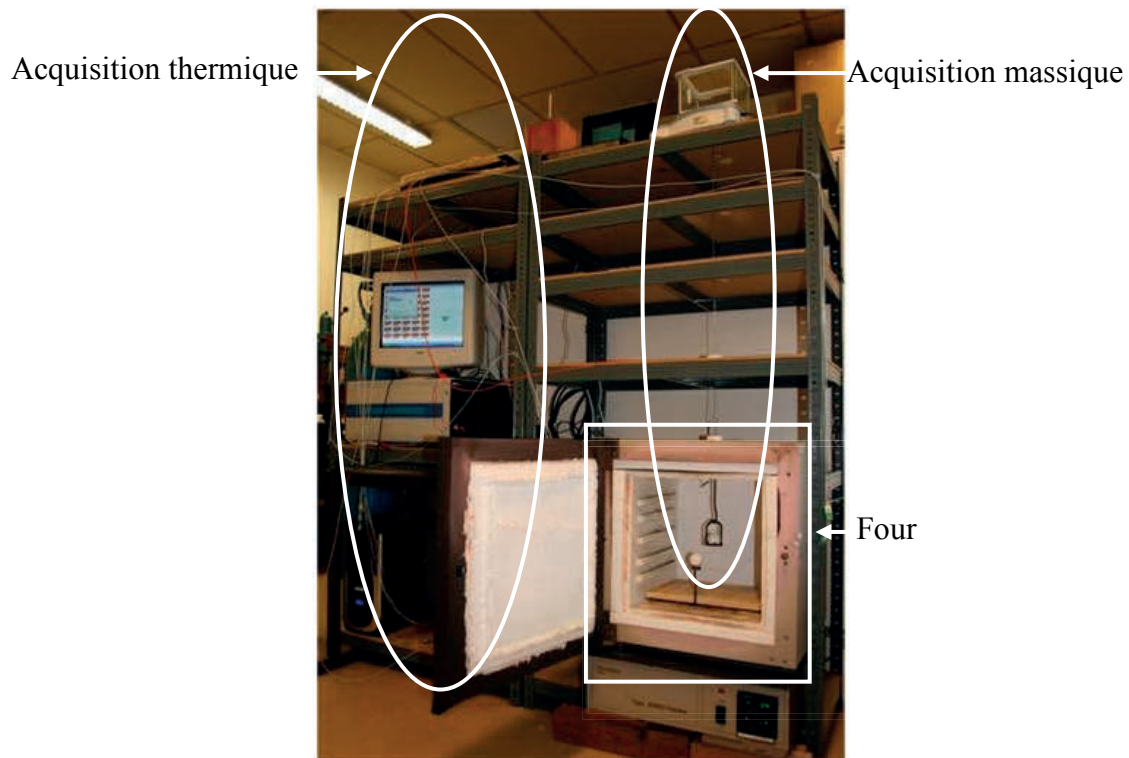


Figure II-8 : Photographie du montage expérimental permettant le suivi thermogravimétrique d'un échantillon. Deux systèmes d'acquisition indépendants synchronisés, l'un dédié au suivi massique et l'autre au suivi thermique. Les échantillons sphériques sont placés au centre du four.

II.3.6.1 Four

Le four utilisé dans cette étude est le même que celui décrit dans la partie II.3.5.1. Le programme imposé est une rampe de chauffe constante comprise entre 1 et $7,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ allant de la température ambiante à 950 ou 1100°C .

II.3.6.2 Suivi thermique

La température du four est suivie pendant le test à l'aide d'un thermocouple placé à proximité de la sphère centrale. Certaines sphères sont elles-aussi instrumentées de thermocouples de type K. L'ensemble des capteurs étant relié au système d'acquisition décrit dans la section II.3.5.2.

II.3.6.3 Suivi massique

Le suivi massique est assuré par une balance munie d'un crochet intégré permettant la fixation de support. La balance est connectée à une interface numérique permettant d'acquérir les données en temps réel. La fréquence d'acquisition est de 0, Hz. Cette mesure est synchronisée aux mesures de température.

Une nacelle en inconel 600 pouvant accueillir des échantillons massifs est fixée sur le crochet prévu à cet effet, en s'assurant qu'elle se situe au centre du four pour assurer une chauffe homogène et isotrope. En aucun cas, elle ne doit être en contact avec les parois du four, ce qui engendrerait des aléas de mesure. L'échantillon de plâtre est ensuite positionné dans la nacelle, Figure II-9.



Figure II-9 : Photographie du système de porte échantillon permettant le suivi massique.

II.3.6.4 Mode opératoire

Différents essais sont réalisés. Des essais permettant un suivi massique seul ou des essais combinant le suivi massique et le suivi thermique. Pour ces derniers, deux sphères sont utilisées, l'une pour assurer le suivi massique et l'autre celui thermique.

Le four est programmé. Le système de pesée est taré en situation de mesure. Les sphères étudiées sont pesées et mesurées avant d'être mises en place. La sphère dédiée au suivi massique est alors pesée par le système stabilisé. L'ensemble des enregistrements est synchronisé. Tout d'abord, l'acquisition de température puis celle de la masse sont déclenchées servant ainsi de référence. Puis, le programme de chauffe est lancé. Une fois le système revenu à froid, les sphères sont pesées puis mesurées. Les sphères instrumentées sont coupées afin de vérifier le positionnement des capteurs. Tous les échantillons sont conservés pour être analysés si nécessaire.

II.4 Caractérisation à la macro-échelle : Etude du comportement de panneau soumis à une sollicitation thermique de type incendie

Des essais de type incendie sont réalisés sur des panneaux plans de 550 x 550 mm² de dimensions surfaciques et d'épaisseur, e , constante. Ce paramètre est une variable de l'étude. Ces dimensions s'avèrent suffisantes à l'échelle de la caractérisation pour voir apparaître des comportements mécaniques d'éléments de construction.

Les échantillons sont simplement déposés sur la face supérieure d'un four radiant prototype. Cette configuration est très contraignante pour les matériaux testés. Le flux de chaleur est colinéaire à l'accélération de la pesanteur. Le panneau, déposé, assure la fermeture du four. Un joint de laine de verre ($T_{\max} = 140\text{ °C}$) assure l'étanchéité entre l'échantillon et le four.

Dans cette étude, les échantillons sont soumis à une condition de température normalisée, reproduisant les conditions de température d'un incendie, ISO 4 dont l'expression mathématique est la suivante :

$$T = T_0 + 45 \log_{10}(t + 1) \quad (\text{II-8})$$

Avec T , la température en °C,
 T_0 , la température initiale en °C,
 t , le temps en min.

On distingue différents types d'essais. Les panneaux non instrumentés (sans thermocouples) sont utilisés pour effectuer les mesures de variation massique et étudier l'endommagement mécanique au cours d'un essai feu. Les panneaux instrumentés (avec thermocouples) sont utilisés pour établir la carte de température au sein du matériau entre la face exposée et la face non exposée.

II.4.1 Instrumentation

II.4.1.1 Four

Le four utilisé est un four prototype plan radiatif. La production de chaleur est assurée par un ensemble de 12 résistances ($D_{\text{moy}} = 25 \text{ mm}$, $L_{\text{totale}} = 450 \text{ mm}$, $D_{\text{fil}} = 1,5 \text{ mm}$, Nombre de spires = 15) dont la puissance électrique est de 1 kW. L'homogénéisation de la température au voisinage de la face chaude de l'échantillon est réalisée au moyen d'un plan réfractaire de 20 mm d'épaisseur placé entre les résistances et l'échantillon. Ce plan permet de protéger les résistances en cas d'effondrement de l'échantillon pouvant se produire au cours d'un essai. Le pilotage du circuit du four est réalisé au moyen d'un microcontrôleur (Nabertherm C 0) qui autorise des montées en température non linéaires au cours du temps par la juxtaposition de segments linéaires (18 au maximum). La mesure de la température est réalisée par un thermocouple (S) placé au droit des résistances. Le four et son schéma de principe sont présentés sur la Figure II-10.

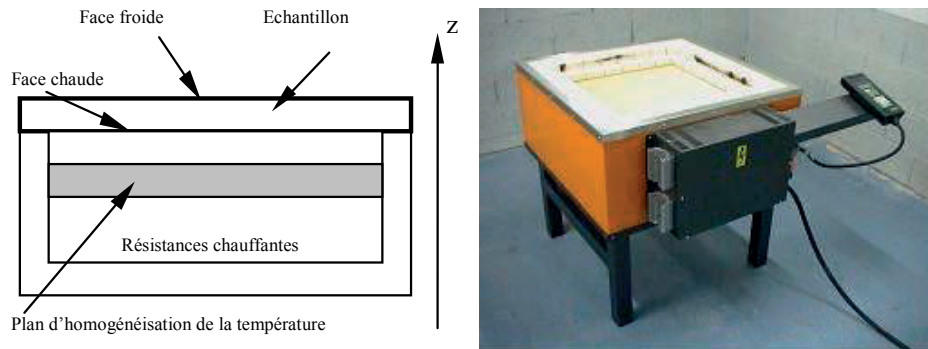


Figure II-10 : Four et son schéma de principe.

II.4.1.2 Suivi thermique

La zone de convection au-delà de la face froide, compte tenu des niveaux de température n'excédant pas 150°C , est instrumentée de thermocouples de type K permettant un suivi des différents phénomènes de transfert dans le milieu environnant. Les capteurs sont positionnés sur une canne amovible à différentes altitudes. Des sondes hydriques et thermiques sont également fixées sur cette canne. Le positionnement de ces capteurs est réalisé au début de l'essai.

La zone de conduction est quant à elle instrumentée de thermocouples de type K au voisinage de la face froide et de type S au voisinage de la face chaude.

Entre la plaque d'homogénéisation du four et la face chaude, nous utilisons un ou deux thermocouples de type S ($0 - 1600^{\circ}\text{C}$) gainés en platine rhodié 10 % rigide. Cette seule condition de température permet d'effectuer le contrôle de la courbe ISO 4 imposée. Par ailleurs, elle informe sur la température loin de la face chaude.

L'ensemble des capteurs est relié à la boîte de compensation puis au système d'acquisition (cf II.3.5.2).

II.4.1.3 Mesure du flux radiatif

Le flux radiatif émis par la face non exposée des échantillons est enregistré au cours de l'essai à l'aide d'une caméra thermique infrarouge ThermoVisionTM A40M. La gamme spectrale d'acquisition de la caméra se situe dans l'infrarouge rouge moyen (7,5 - 13,0 μm). Le plan focal de la caméra est positionné parallèlement à la plaque pour assurer la qualité des mesures et pour éviter les distorsions géométriques. La caméra est étalonnée sur une gamme de température allant de -40 à 2000°C, divisée en trois gammes de mesures. La précision de mesure du flux thermique radiatif est de $\pm 2\%$. La caméra est positionnée à une distance d'environ 1,8 m de la face non exposée au feu. Cette distance est relevée pour chacun des essais. L'acquisition est réalisée en mode flux à une fréquence de 0, Hz. La température limite de fonctionnement de la caméra est de 70°C. Cette mesure est synchronisée aux mesures de température.

II.4.1.4 Suivi hydrique

Le suivi hydrique est assuré dans la zone de convection par des sondes d'humidité SHT71. La spécification de ces sondes est présentée sur les Figure II-11 et Figure II-12.

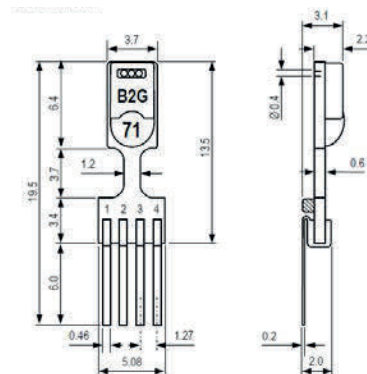
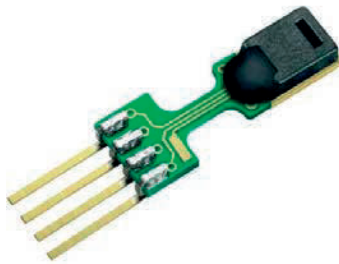


Figure II-11 : Dimensionnement des sondes SHT71, les dimensions sont en millimètres.

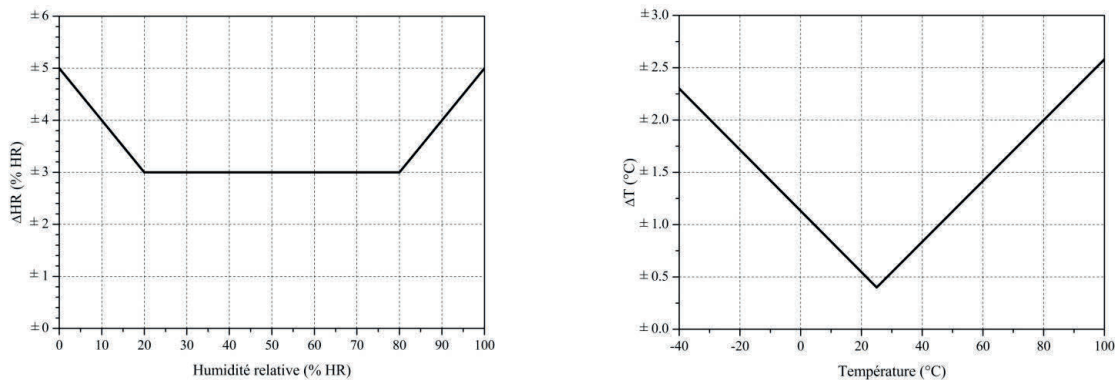


Figure II-12 : Précision des mesures d'humidité relative et de la température en fonction des gammes de mesures.

Quatre sondes sont ainsi positionnées au droit de la face froide et dans la zone de convection afin de quantifier l'évolution de l'humidité. Trois des sondes sont positionnées sur la canne avec les thermocouples. La dernière est positionnée au voisinage de la face froide de manière à pouvoir être retirée quand les conditions expérimentales deviennent critiques pour celle-ci. Cette sonde est mise en place après le dépôt de la plaque, tout comme la canne. La distance entre la face froide et la sonde seule est également mesurée en début d'essai.

Les sondes d'humidité sont reliées à un multiplexeur 4-voies EK-H4, qui permet une lecture directe de l'humidité relative et de la température. Le logiciel humiviewer permet d'acquérir l'ensemble des données en temps réel. La fréquence d'acquisition est la même que celle retenue pour les autres systèmes d'acquisition soit 0,1 Hz. Cette mesure est synchronisée aux mesures de température.

II.4.1.5 Etude des déformations

Les déformations subies par les panneaux sous sollicitations thermiques sont étudiées au moyen d'un scanner laser D Leica Scanstation. Un scanner laser 3D balaye l'espace verticalement à l'aide d'un faisceau laser. La distance à un objet ou à une surface est donnée par la mesure du délai entre l'impulsion et la détection du signal réfléchi. La détection de déformation très faible sur des surfaces normales à l'incidence du laser montre une erreur à 50 m de 0,28 mm avec un bruit gaussien de 1,4 mm. Avec une incidence plus faible et une distance assez proche du scanner, l'erreur est plus importante mais est estimée inférieure au millimètre. Le scanner est positionné à une distance de 2 m du four.

II.4.2 Déroulement d'un essai

Dans le but de faciliter la réalisation de la courbe ISO 834, nous imposons une préchauffe du four à 800°C pendant 30 minutes. Durant cette période, tous les instruments de mesure sont raccordés au système d'acquisition de données. Au terme de la préchauffe, le contrôleur est programmé pour générer la courbe ISO 4. L'acquisition des données est déclenchée pour enregistrer les paramètres de référence. Lorsque la température du four indique une consigne imposée, l'échantillon est déposé alors que la chauffe débute. La protection de la caméra est retirée, la canne instrumentée est mise en place, et la sonde d'humidité est positionnée. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-13.

L'ensemble des mesures est synchronisé et la référence de temps correspond à l'instant où la plaque est déposée sur le four.

Seuls les essais de 180 et 240 minutes sont instrumentés et permettent ainsi une reconstitution du suivi thermique au sein de l'échantillon pour l'ensemble des durées testées. Le test de 240 minutes a été réalisé dans des travaux préalables [51]. L'implantation des capteurs était alors perpendiculaire aux lignes de flux.

Le suivi massique est assuré par une mesure discontinue de la masse sur des panneaux non instrumentés. Les panneaux étudiés sont mesurés et pesés au début de

chaque essai. Après une période de chauffe imposée, sous sollicitation thermique ISO 4, l'essai est stoppé et l'échantillon est pesé et mesuré. Cette manipulation est répétée à plusieurs reprises pour des durées d'essai imposées (5, 10, 15, 5, 0, 5, 45, 60, 75, 105, 1 0, 150, 1 0 et 40min), permettant ainsi de reconstituer l'évolution moyenne de la masse de l'échantillon au cours d'un essai feu.



Figure II-13 : Dispositif expérimental des essais feu sur des plaques de dimensions surfaciques 550 x 550 mm² et d'épaisseur 40 mm.

II.4.3 Caractérisation à froid

II.4.3.1 Découpe de la plaque

A la fin de chaque essai, le centre de la plaque est prélevé afin de réaliser différentes analyses chimiques. Pour ce faire, la partie centrale de la plaque est découpée. Ces dimensions sont ajustées pour que la surface du prélèvement soit la plus proche possible de celle de l'appareil de découpe : un cercle de 0 mm de diamètre. Une fois l'échantillon inséré dans l'instrument de découpe, une première tranche d'épaisseur choisie est alors coupée. L'ensemble de l'échantillon est ensuite surélevé à l'aide de cales étalons d'épaisseur 1 ou mm. Le choix de l'épaisseur de découpe peut ainsi être affiné à volonté.

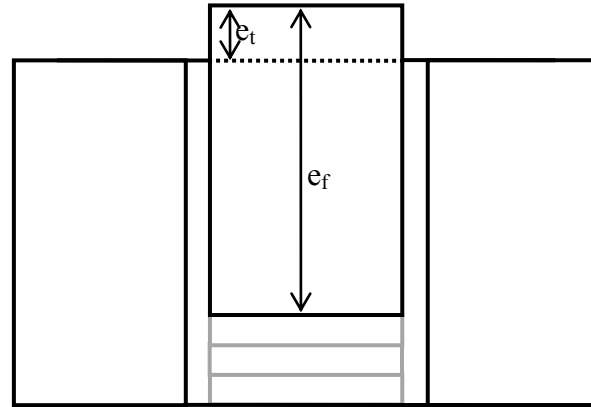


Figure II-14 : Profil de découpe de la partie centrale d'un échantillon. e_t est l'épaisseur de la tranche coupée, et e_f est l'épaisseur de l'échantillon en fin d'essai.

Les plaques de 40 mm d'épaisseur qui étaient découpées par tranches de 5 mm [48] sont maintenant découpées par tranches de 3 mm, celle de 20 mm par tranches de 3 mm et celle de 60 mm par tranches de 4 mm. Sur chacune de ces tranches, une série d'analyses est réalisée : diffraction des rayons X, estimation de la teneur en eau, ATD/ATG, mesures de porosité.

II.4.3.2 Mesure de la teneur en eau

La mesure de la teneur en eau peut-être réalisée de plusieurs manières, par ATD-ATG ou par déshydratation contrôlée par suivi massique. La teneur en eau des matériaux à base de sulfate de calcium peut-être mesurée par différence de pesées comme présentée dans certaines études [89].

La combinaison de cette mesure à la diffraction des rayons X permet de calculer la teneur en gypse, bassanite et anhydrite de l'échantillon. De plus, il est possible d'obtenir la teneur en eau de chacune de ces phases.

II.4.3.2.1 Mesure à 200°C

Cette mesure consiste à calculer la teneur en eau du matériau en le déshydratant. Cette technique a l'avantage d'être applicable sur poudre et sur solide.

Les matériaux à base de sulfate de calcium peuvent contenir jusqu'à 1,6 % d'eau de cristallisation et à 4 % d'eau de saturation. Afin de s'assurer du départ de cette eau, la température de déshydratation est choisie à 200°C.

Les échantillons sont déposés dans des piluliers en verre puis pesés avant d'être déposés dans une étuve thermostatée à 200°C. Les échantillons sont alors laissés pour une durée minimale de 4 heures, ce qui permet de s'assurer de la déshydratation totale. L'étuve est coupée. Les flacons sont rebouchés lorsque la température de l'étuve est proche de 100°C, afin de limiter la reprise en eau. Les flacons sont ensuite placés dans un dessiccateur contenant du desséchant pour qu'ils reviennent à température ambiante sans réabsorber ni

réadsorber l'humidité du milieu extérieur. Le système est pesé et la teneur en eau de l'échantillon est calculée comme suit :

$$\%_{\text{eau}} = \frac{m_i - m_{\text{des}}}{m_i} \times 100 \quad (\text{II-9})$$

Où m_i est la masse initiale de l'échantillon,
 m_{des} est la masse de l'échantillon déshydratée.

II.4.3.2.2 Mesure par ATD/ATG

La teneur en eau peut également être mesurée à l'aide des analyses thermiques. Les résultats sont traités en travaillant sur la dérivée de l'analyse thermogravimétrique. Il est alors possible d'estimer la teneur en eau adsorbée et la teneur en eau globale de l'échantillon qui est celle mesurée à 200°C.

II.4.3.2.3 Détermination de la proportion de chacune des phases

Grâce aux diffractogrammes enregistrés, il est possible de connaître les différentes phases de sulfate de calcium en présence et ainsi de remonter aux teneurs en gypse, bassanite et anhydrite des échantillons de plâtre ainsi qu'à la teneur en eau dans chacune de ces phases en résolvant le système d'équations suivantes :

$$M_{\text{CaSO}_4} x + M_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} y + M_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} z = m_{\text{CaSO}_4} \quad (\text{II-10})$$

$$M_{\text{CaSO}_4} (x + y + z) = m_{\text{CaSO}_4}^{\text{sec}} \quad (\text{II-11})$$

Où M_{CaSO_4} est la masse molaire de l'anhydrite soit 136 g.mol⁻¹,
 $M_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire de l'hémihydrate soit 145 g.mol⁻¹,
 $M_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire du gypse soit 172 g.mol⁻¹,
 x représente le nombre de mole d'anhydrite,
 y représente le nombre de mole de bassanite,
 z représente le nombre de mole de gypse,
 m_{CaSO_4} correspondant à la masse initiale,
 $m_{\text{CaSO}_4}^{\text{sec}}$ correspondant à la masse déshydratée.

II.4.4 Calibration flux-température des images infrarouges

La synchronisation des mesures permet à chaque instant de connaître le flux thermique moyen et d'y associer la température en face froide. Une loi de passage entre le signal de flux de la caméra IR et la température de paroi est construite pour chaque essai et ce sans avoir recours à la loi d'étalonnage de la caméra.

Les enregistrements de température permettent de suivre l'évolution locale de la température au cours d'un essai à une altitude donnée entre la face froide et la face chaude de l'échantillon testé. A un instant t donné, le gradient de température au travers de l'épaisseur

de l'échantillon est identifié (Figure II-15). La modélisation de ce gradient permet d'établir la condition de température au droit de la face exposée et de la face non exposée dans la zone centrale de la plaque. Cette procédure est applicable à chaque instant permettant ainsi de reconstituer le signal de température de la face froide au cours d'un essai (Figure II-15).

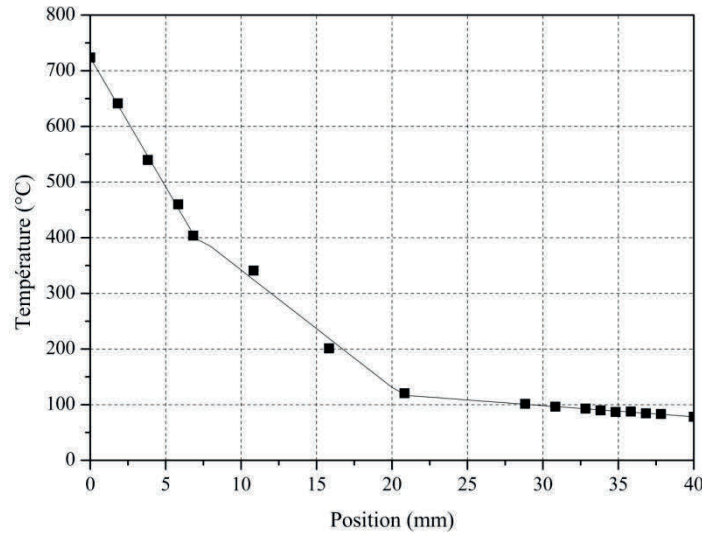


Figure II-15 : Carte de température suivant l'épaisseur de l'échantillon après 000 s d'essai sur une plaque de plâtre de 40 mm.

Dans cette même zone, le flux thermique moyen est calculé. La zone de calcul ne doit pas être endommagée pendant l'essai pour ne pas être influencée par l'ouverture de fissures. La Figure I-16 permet de visualiser le flux thermique en fin d'essai. La zone centrale où la température de référence est licite est fortement perturbée par l'apparition de fissures. La zone de calcul est donc limitée à la partie non altérée de cette zone. L'évolution du flux thermique moyen de la zone centrale au cours du temps est ainsi obtenue (Figure II-17).

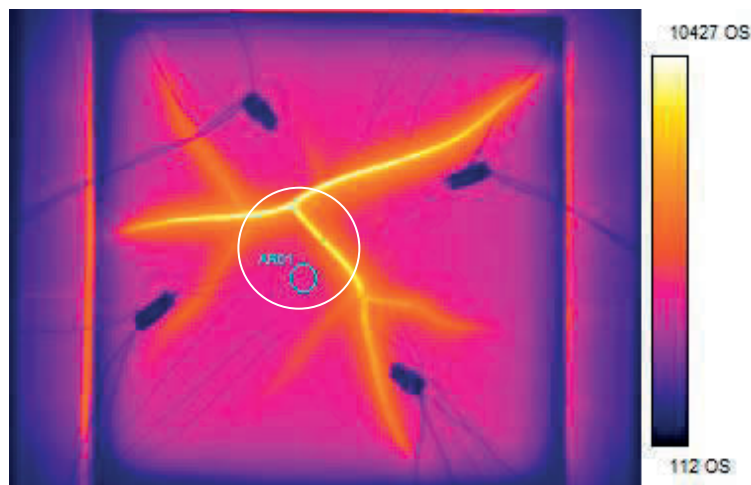


Figure II-16 : Flux thermique de la face non exposée enregistré à la fin d'un essai de 10 minutes réalisé sur une plaque de 40 mm d'épaisseur.

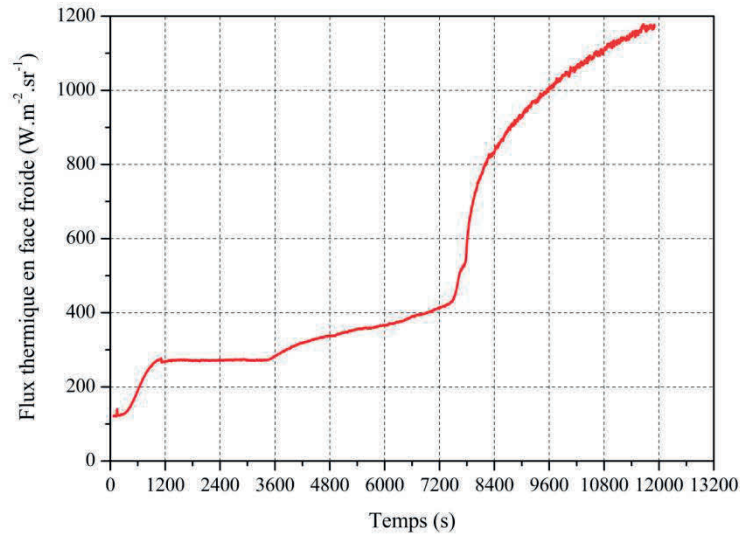


Figure II-17 : Flux thermique moyen au cours du temps pour un essai de 180 minutes réalisé sur une plaque de 40 mm.

La loi de passage entre le flux moyen et la température de référence en face froide est ainsi établie (Figure II-18).

La loi de calage obtenue intègre les effets de couche limite thermique qui se développe en proche paroi, mais également la variation de l'humidité relative compte tenu du matériau à caractériser (chaleur latente) et les actions parasites pouvant apparaître entre la face non exposée de l'échantillon et la caméra thermique.

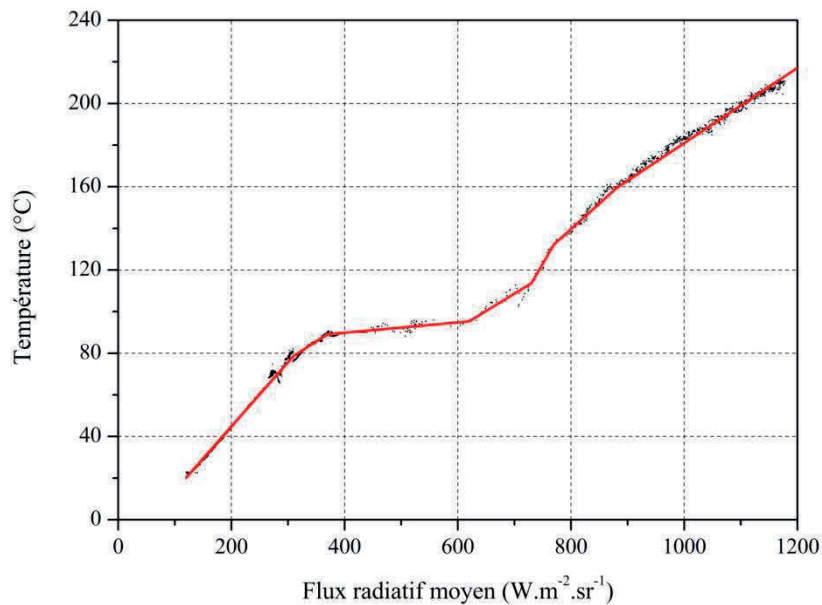


Figure II-18 : Loi de passage entre le flux radiatif moyen et la température de référence en face froide.

Chapitre III Caractérisation des matériaux de base

Dans cette troisième partie, nous abordons les propriétés des matériaux de départ. Dans la continuité des travaux de Nguyen et dans une logique de cohérence, nous avons recours au même hémihydrate commercial : plâtre β Extha Iberica. Une caractérisation exhaustive à l'échelle de la microstructure est proposée. Additionné d'eau nous mettons en évidence ses propriétés principales afin de vérifier la reproductibilité de la composition du gypse reconstitué et ainsi fiabiliser les résultats qui suivront. Ces premiers résultats sont positionnés par rapport à la littérature.

Dans une seconde partie, le comportement thermochimique du mélange plâtre-eau hydraté est étudié à la micro-échelle. Ce point a déjà été abordé au cours des travaux de Nguyen [51]. Cependant, il semble nécessaire d'apporter des compléments, pour s'assurer de la représentativité de ce comportement et permettre une description du comportement à la macro-échelle, mais également pour compléter notre banque de données dans le but de fiabiliser ces méthodologies de caractérisation. Par ailleurs, les résultats proposés dans cette partie s'appuient sur un large plan d'expériences en testant l'effet de la vitesse de chauffe dans une gamme classique proposée dans la littérature mais également pour des niveaux de vitesse de chauffe plus représentatifs de sollicitations incendies d'éléments de structure. Dans ce cas, les résultats sont beaucoup plus restreints.

Pour cette étude, une revue bibliographique est tout d'abord proposée. Elle est centrée sur les besoins de l'étude et la nécessité d'aboutir à un modèle de comportement à cette échelle de description. Méthodologiquement, nos travaux s'appuient sur des essais thermogravimétriques et calorimétriques. Le comportement thermochimique est modélisé par un couplage avancement réactionnel-température. L'effet de l'avancement réactionnel est représenté par le modèle de Prout Tompkins ou d'Avrami-Erofeev et la loi d'Arrhenius représente l'effet de la température. Les cinétiques des différents changements de phases sont analysées, modélisées et les résultats sont comparés à ceux de la littérature.

Dans ce chapitre nous présentons également les résultats de caractérisation du comportement du matériau en ayant recours à une technique RMN. Ces travaux ont pour but de compléter notre capacité de caractérisation des matériaux minéraux en ayant recours à un large éventail de méthodologies expérimentales. Cette partie se compose d'une revue bibliographique, de la présentation et de l'analyse de nos résultats.

III.1 Caractérisation microstructurale

III.1.1 L'hémihydrate Extha Iberica

L'analyse granulométrique de l'hémihydrate, Extha Iberica, est présentée sur la Figure III-1. Le diamètre moyen, D_{50} , est de 9 μm . La répartition granulométrique est caractérisée par trois modes émergents de diamètre moyen 5, 15 et 43 μm .

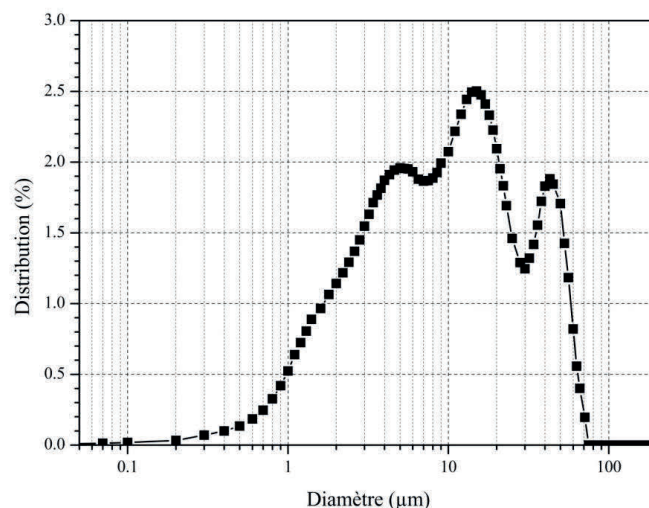


Figure III-1 : Analyse granulométrique de l'hémihydrate.

Le diffractogramme (Figure III-2) permet d'identifier l'hémihydrate comme phase majoritaire. D'autres phases sont également présentes en faible quantité comme la calcite (CaCO_3), le quartz (SiO_2) ou encore la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ces minéraux sont des impuretés fréquemment présentes dans les gisements de gypse et par conséquent dans leurs produits de déshydratation.

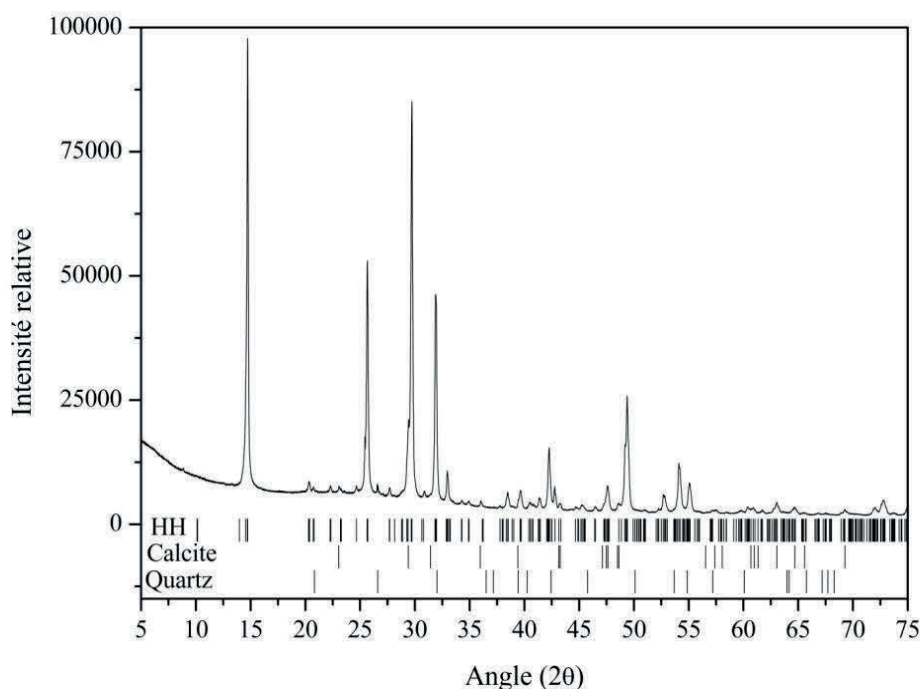


Figure III-2 : Diffractogramme de l'hémihydrate à température ambiante. HH désigne l'hémihydrate.

Les analyses thermiques sont présentées sur la Figure III-3. Elles mettent en évidence le caractère hygroscopique de l'hémihydrate qui peut contenir de l'eau adsorbée à hauteur de 1 %.

La signature thermique observée est typique d'un hémihydrate β . En effet, on observe une perte de masse endothermique entre 75 et 175°C due à la déshydratation de l'hémihydrate en anhydrite III et surtout le changement de phases exothermique de l'anhydrite III en anhydrite II qui a lieu entre 300 et 400°C [90]. La perte de masse observée entre 550 et 750°C est due à la décarbonatation des impuretés en présence.

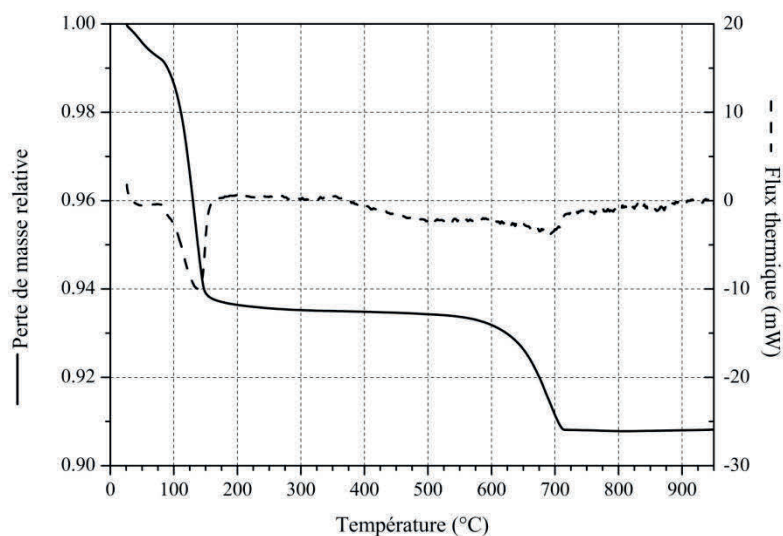


Figure III-3 : Analyses thermiques de l'hémihydrate réalisées sous air à une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹.

La composition moyenne de l'hémihydrate est présentée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition chimique moyenne de l'hémihydrate.

Hémihydrate		
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	
Hémihydrate	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	90,0 ± 1,5
Calcite	CaCO ₃	4,6 ± 0,5
Quartz	SiO ₂	Trace
Dolomite		Trace

Des photographies MEB complètent cette analyse (Figure III-4). La taille et la morphologie des cristaux observées confirment la nature de l'hémihydrate : β [20].

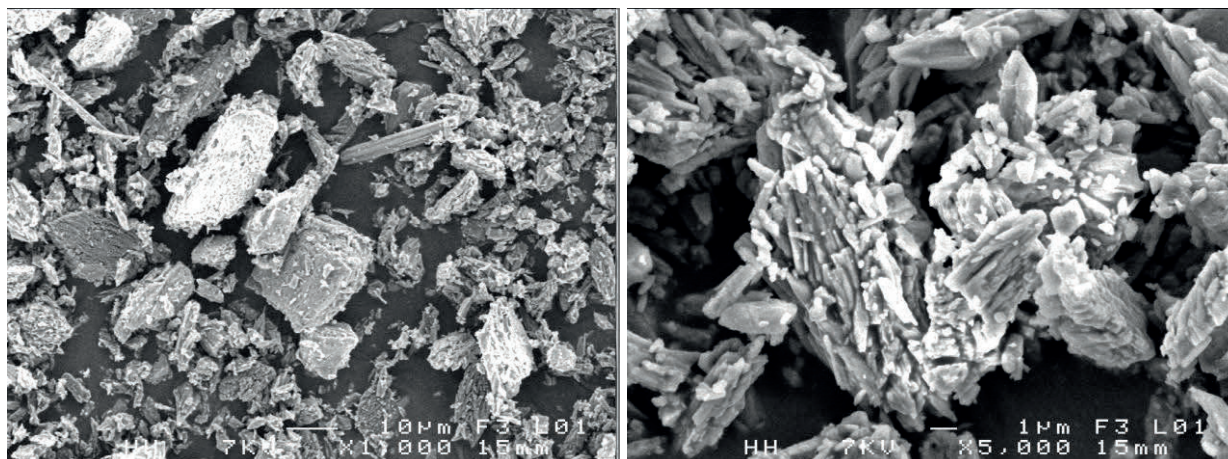


Figure III-4 : Images MEB de l'hémihydrate.

III.1.2 Le plâtre pris

La caractérisation du plâtre pris est réalisée au moyen d'éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ broyées pour la majorité des analyses. Le taux de gâchage retenu pour l'ensemble de cette étude est de 0,65. La masse volumique moyenne est alors de 1100 kg.m^{-3} .

Le diffractogramme du plâtre pris est représenté sur la Figure III-5. La phase majoritaire est le gypse, le quartz est présent en faible proportion. La calcite n'est pas identifiable car la position de ses pics de diffractions est confondue avec celle du gypse. Aucune trace d'hémihydrate n'est observée, ce qui suggère une hydratation totale.

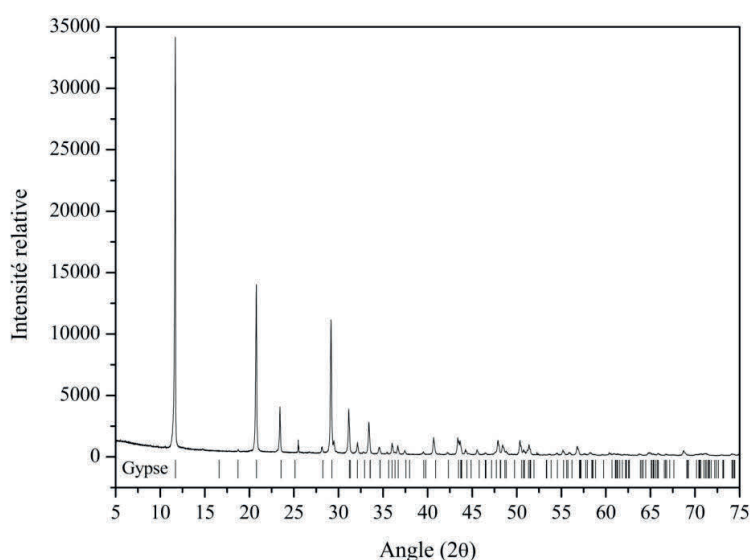


Figure III-5 : Diffractogramme du plâtre pris (E/P = 0,65).

La morphologie des cristaux a été observée par MEB (Figure III-6). On observe des cristaux aciculaires couramment observés pour le gypse, mais également la présence de macles et de cristaux tabulaires. Le diamètre et la longueur des cristaux sont variables. Ceux-ci croissent principalement regroupés en faisceau.

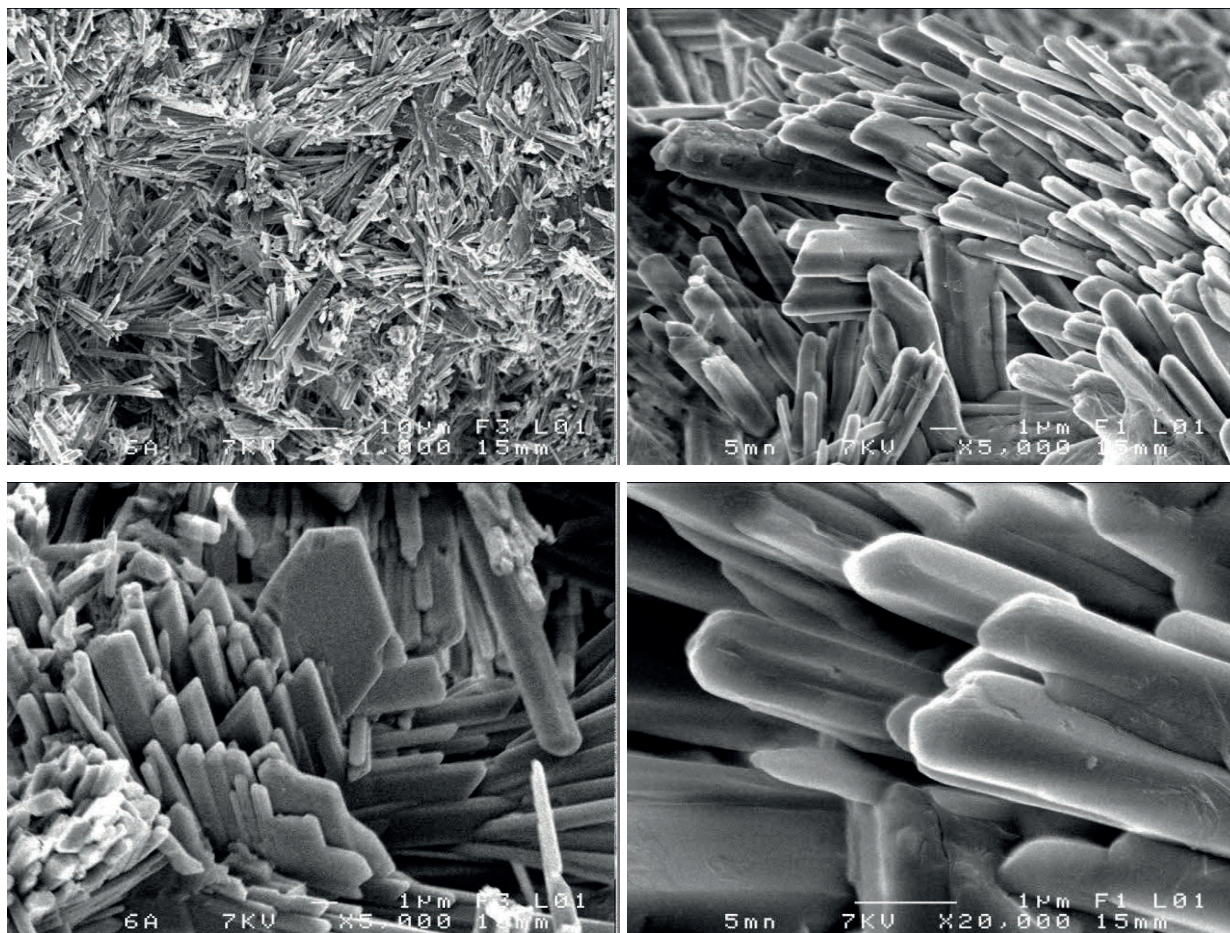
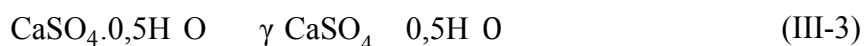


Figure III-6 : Photographies MEB de plâtre pris ($E/P = 0,65$) à différents grossissements.

Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle permettent d'identifier quatre phénomènes thermiques entre 25 et 950°C (Figure III-7) dont trois sont propres au gypse.

Entre 80 et 200°C, on observe deux phénomènes endothermiques successifs s'accompagnant de pertes de masse, identifiables par la rupture de pente. Ces phénomènes sont liés à la déshydratation du gypse (III-1), en deux étapes réactionnelles (III-2) (III-3). La perte de masse globale est de 18,7%, soit une teneur en gypse de 89,5 %.



La réaction exothermique entre 350 et 450°C est due au changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II (III-4).



Entre 600 et 700°C, la réaction endothermique observée s'accompagne d'une perte de masse. Ces phénomènes sont associés à la décarbonatation de la calcite (III-5).

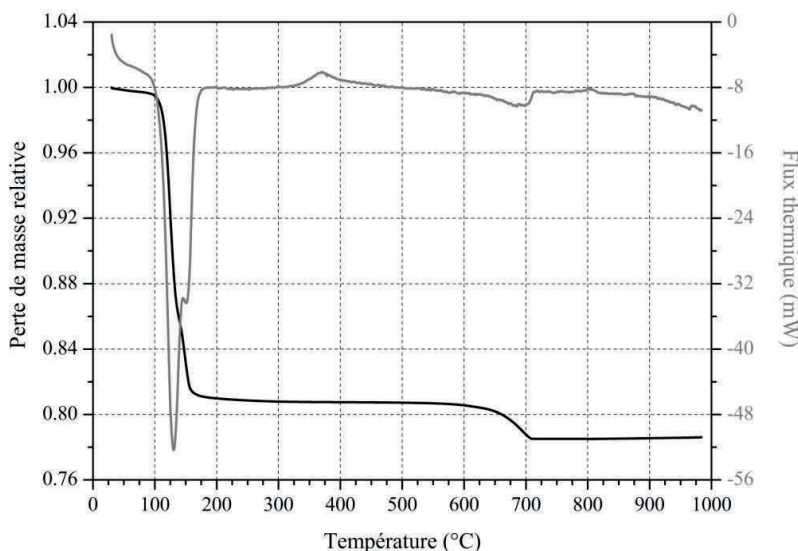


Figure III-7 : Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle du plâtre pris (E/P = 0,65) sous air avec une rampe de chauffe de 5°C.min⁻¹.

Ces changements de phases ont également pu être identifiés par diffraction des rayons X thermo-dépendante et sont présentés sur la Figure III-8. Le changement de phases de l'anhydrite II en anhydrite I (III-6) a lieu entre 1150 et 1250°C. L'anhydrite I se décompose suivant l'équation (III-7) au-delà de 1250°C.



La composition chimique moyenne du plâtre pris est présentée dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Composition chimique moyenne du plâtre gâché à 0,65.

		Plâtre pris
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$89,5 \pm 1,0$
Hémihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	
Calcite	CaCO_3	$5,0 \pm 0,5$
Quartz	SiO_2	Trace
Dolomite		

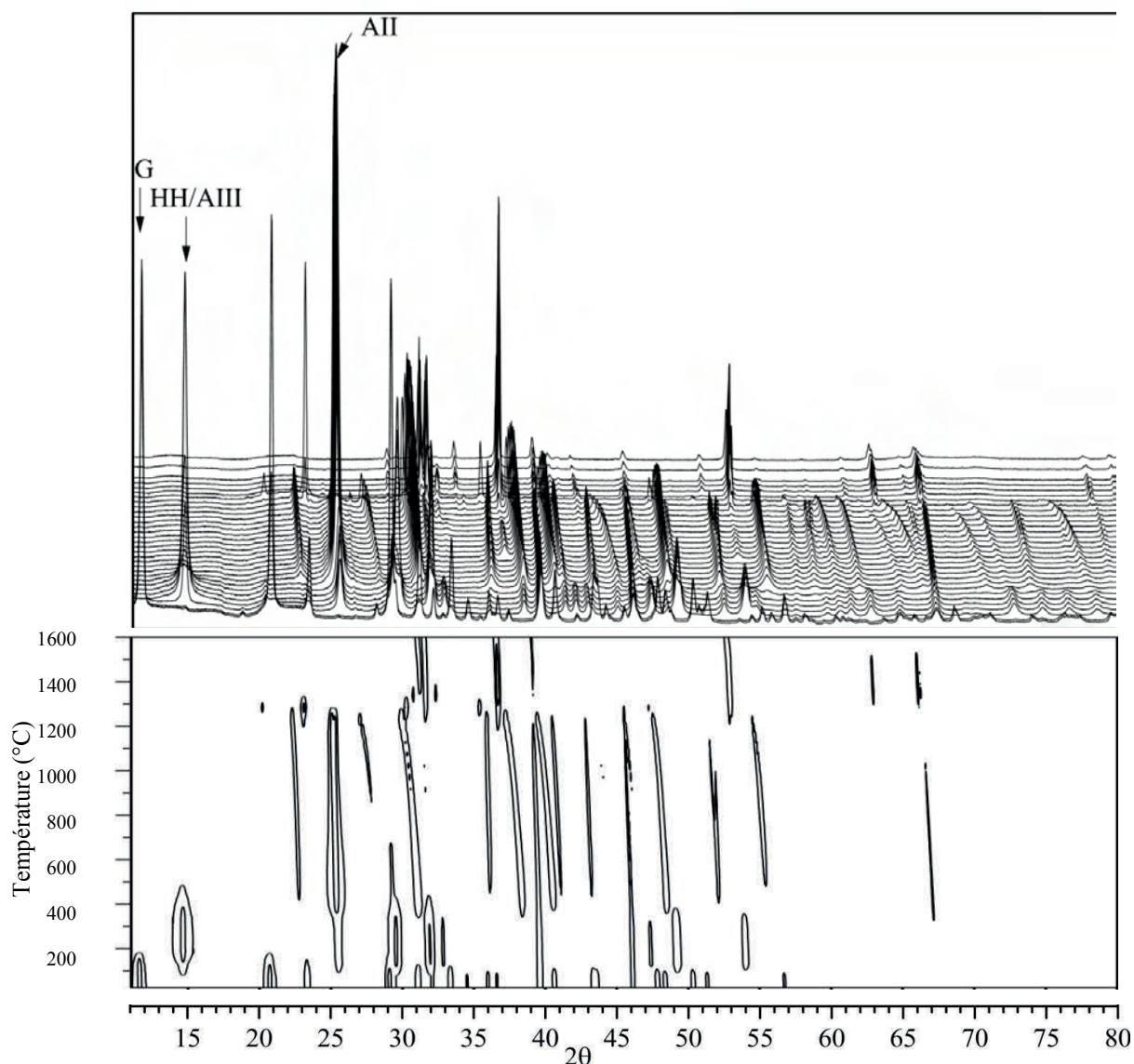


Figure III-8 : Diffraction des rayons X thermo-dépendante du plâtre pris ($E/P = 0,65$) à température ambiante puis par pas de 50°C entre 50 et 1400°C et par pas de 100 jusqu'à 1600°C et sa projection en isovaleur. Les flèches indiquent les positions des pics propres aux différentes phases. G : gypse, HH : hémihydrate, AIII : anhydrite III et AII : anhydrite II.

Le suivi massique et thermique du plâtre pris soumis à une élévation de température de type incendie (ISO 834) a été réalisée à la micro-échelle par analyses thermiques (Figure III-9). L'évolution temporelle de la température de l'échantillon diffère de celle de la courbe ISO 834 en début de test. Ceci est dû aux limites expérimentales. En fin de test, les évolutions thermiques sont semblables. Le fait de travailler dans ces conditions va accélérer le processus de déshydratation tout en le décalant vers de plus hautes températures. Tous les phénomènes observés par ATG/ATD sont observés, seule la cinétique réactionnelle est modifiée de par la modification de la rampe de chauffe appliquée.

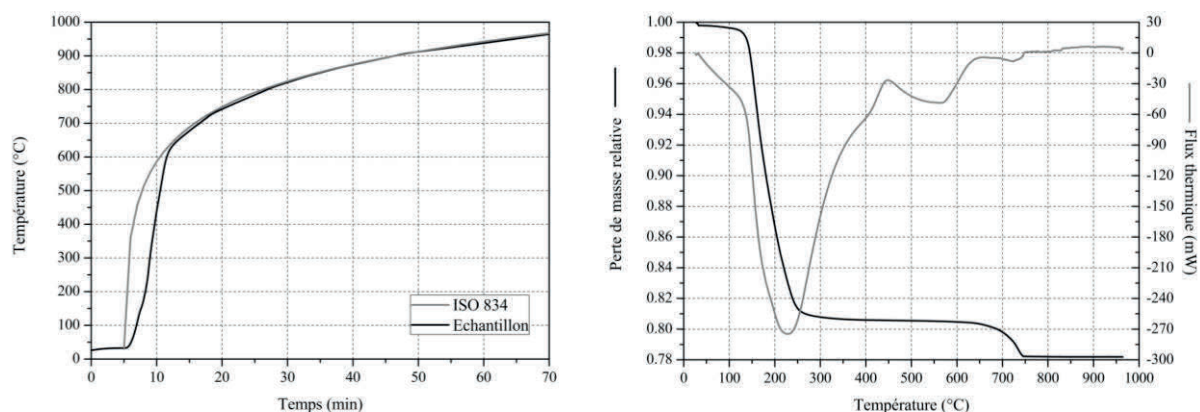


Figure III-9 : ATG et ATD de plâtre pris soumis à une élévation de température de type ISO 834.

Les valeurs d'enthalpie, ΔH , ont été déterminées par DSC (Figure III-10). Le Tableau III-3 présente l'ensemble des valeurs mesurées, le formalisme retenu sera l'utilisation du signe $-$ pour désigner les réactions endothermiques et le signe $+$ pour les réactions exothermiques. L'enthalpie de déshydratation du gypse en anhydrite III a une valeur moyenne de $-574 \pm 19 \text{ J.g}^{-1}$. La déconvolution des aires de ces deux pics permet une estimation de l'enthalpie de chacune des réactions successives. Soit pour le passage du gypse à l'hémihydrate et pour le passage de l'hémihydrate à l'anhydrite III, des enthalpies de $-412 \pm 19 \text{ J.g}^{-1}$ et de $-150 \pm 18 \text{ J.g}^{-1}$ sont obtenues respectivement. Pour comparer les valeurs d'enthalpie entre elles, il est nécessaire de les ramener à une teneur en gypse de 100 %, soit des valeurs de ΔH de 6 J.g^{-1} , 458 J.g^{-1} et 166 J.g^{-1} pour chacune de ces réactions, ce qui est très proche des valeurs théoriques [66, 67]. L'enthalpie de réaction associée au changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II est de $0,5 \pm 0,7 \text{ J.g}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Kontogeorgos *et al.* [91] lorsqu'elle est ramenée à la teneur en gypse.

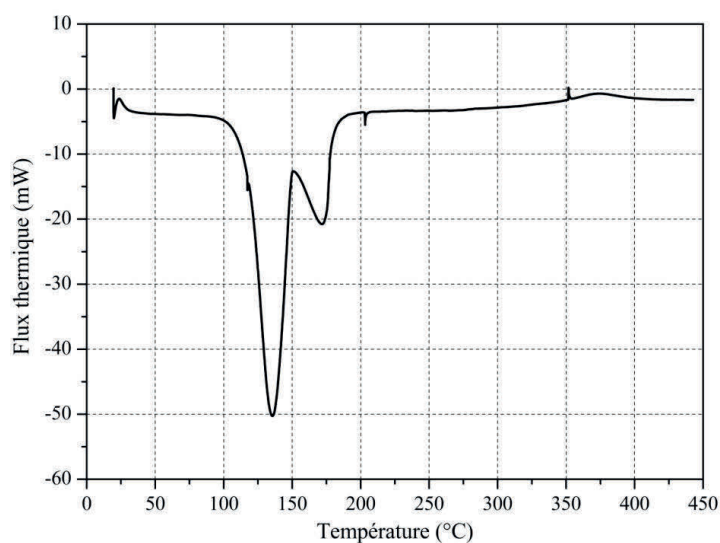


Figure III-10 : Mesure DSC à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ réalisée sur le plâtre pris (E/P = 0,65).

Tableau III-3 : Enthalpie de réactions mesurées par DSC pour des masses et des rampes de chauffe variables.

Rampe (°C)	1	2	5	10	15	20	10	10	10	10
Masse (mg)	30	30	30	30	30	30	5	20	50	110
ΔH (J.g ⁻¹)										
Réaction (III-1)	-574,50	-566,97	-572,23	-552,84	-567,32	-576,64	-569,79	-579,79	-571,39	-577,07
Réaction (III-2)	-450,00	-415,00	-406,01	-393,92	-400,00	-385,95	-444,79	-415,58	-418,35	-426,76
Réaction (III-3)	-140,00	-170,00	-131,47	-138,81	-160,00	-180,38	-160,91	-140,04	-148,60	-173,68
Réaction (III-4)		20,126	26,54	17,03			21,19	21,21	17,05	

L'évolution de la capacité calorifique massique, C_p , du plâtre pris en fonction de la température est représentée sur la Figure III-11. On peut noter que le C_p a une valeur constante de 1,24 J.K⁻¹.g⁻¹ dans l'intervalle de température 50-70°C. Sur l'intervalle 220 - 290°C, la capacité calorifique évolue linéairement avec la température de 0,681 à 0,745 J.K⁻¹.g⁻¹ (III-9). Entre 450 et 4 °C , l'évolution du C_p est également linéaire, et passe de 0,629 à 0,776 J.K⁻¹.g⁻¹ (III-10).

$$C_p = 1,4 \quad 50 \leq T \leq 70 \quad (III-8)$$

$$C_p = 0,0010 + T \cdot 0,44 \cdot 10^{-4} \quad 0 \leq T \leq 0 \quad (III-9)$$

$$C_p = 0,007 + T \cdot 1,106 \cdot 10^{-4} \quad 450 \leq T \leq 4 \quad (III-10)$$

Les valeurs de capacité calorifique mesurées sont comparables à celle de la littérature [56, 57, 59]. Pour compléter la description dans l'intervalle de température compris entre 0 et 500°C, les valeurs de C_p sont calculées à l'aide de la loi d'homogénéisation (III-11), après détermination des cinétiques de conversion [51].

$$C_{p_{moy}} = (1 - \alpha) C_{p_{avant}} + \alpha C_{p_{après}} \quad (III-11)$$

Avec α , l'avancement d'une réaction chimique,

$C_{p_{avant}}$, la capacité calorifique avant le changement de phases

$C_{p_{après}}$, la capacité calorifique après le changement de phases

$C_{p_{moy}}$, la capacité calorifique pendant la réaction.

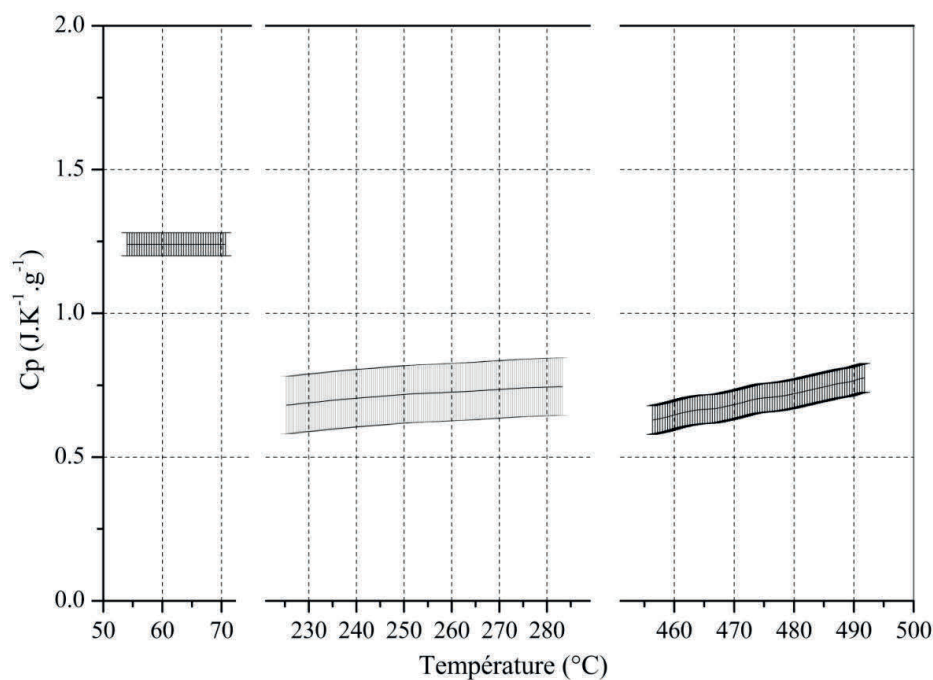


Figure III-11 : Valeurs de la capacité calorifique massique en fonction de la température calculées à partir de mesures DSC, mesures réalisées sur le plâtre pris (E/P = 0,65).

III.1.3 Caractérisation par RMN du solide

La résonance magnétique nucléaire ou RMN consiste à étudier le comportement de l'aimantation de la matière sous l'action de champs magnétiques. Un noyau est observable par RMN s'il présente des propriétés magnétiques [92].

Du point de vue magnétique, un noyau d'un atome est considéré comme une particule physique chargée tournant sur elle-même (Figure III-12). Ce noyau est caractérisé par un moment cinétique nucléaire ou spin nucléaire \vec{I} et un moment magnétique nucléaire noté $\vec{\mu}$ liés par la relation (III-12). Un noyau est observable par RMN s'il possède un spin I non nul.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (\text{III-12})$$

Où, γ est la constante gyromagnétique propre au noyau considéré.

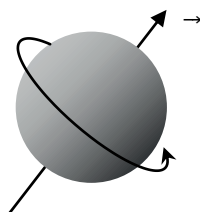


Figure III-12 : Représentation d'un noyau possédant un moment magnétique $\vec{\mu}$ non nul.

L'évolution du moment cinétique nucléaire est régie par la mécanique quantique. Les états de spin d'un noyau sont donc quantifiés. Ils peuvent prendre un nombre fini de valeur $2I+1$. Leurs valeurs étant données par le nombre quantique magnétique de spin, m_s . Le proton de spin $\frac{1}{2}$, possède donc $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ états de spin, ayant pour valeur $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

En absence de champ magnétique extérieur, tous les états de spin possèdent la même énergie. Les noyaux sont orientés de manière quelconque. Les états de spin sont dits dégénérés. L'application d'un champ magnétique statique externe, \vec{B}_0 , crée une interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique.

Le moment magnétique et le champ ne sont jamais parfaitement colinéaires, le champ exerce donc un couple sur le vecteur $\vec{\mu}$ ce qui entraîne un mouvement de précession de $\vec{\mu}$ autour de \vec{B}_0 à une vitesse angulaire de ω_0 (III-13) soit une fréquence de rotation ν_0 (III-14).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{III-13})$$

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad (\text{III-14})$$

L'énergie de cette interaction est définie par l'équation (III-15), elle est dépendante de l'orientation de $\vec{\mu}$ par rapport à \vec{B}_0 .

$$E_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = - m \cdot h \cdot \nu_0 \quad (\text{III-15})$$

Où h est la constante de Planck.

Un noyau de spin I pourra prendre $2I+1$ orientations par rapport à la direction de ce champ. Il y a levée de dégénérescence. Le moment magnétique du proton pourra s'aligner parallèlement au champ (état le plus stable énergétiquement, $m_s = \frac{1}{2}$) ou antiparallèlement au champ (Figure III-13).

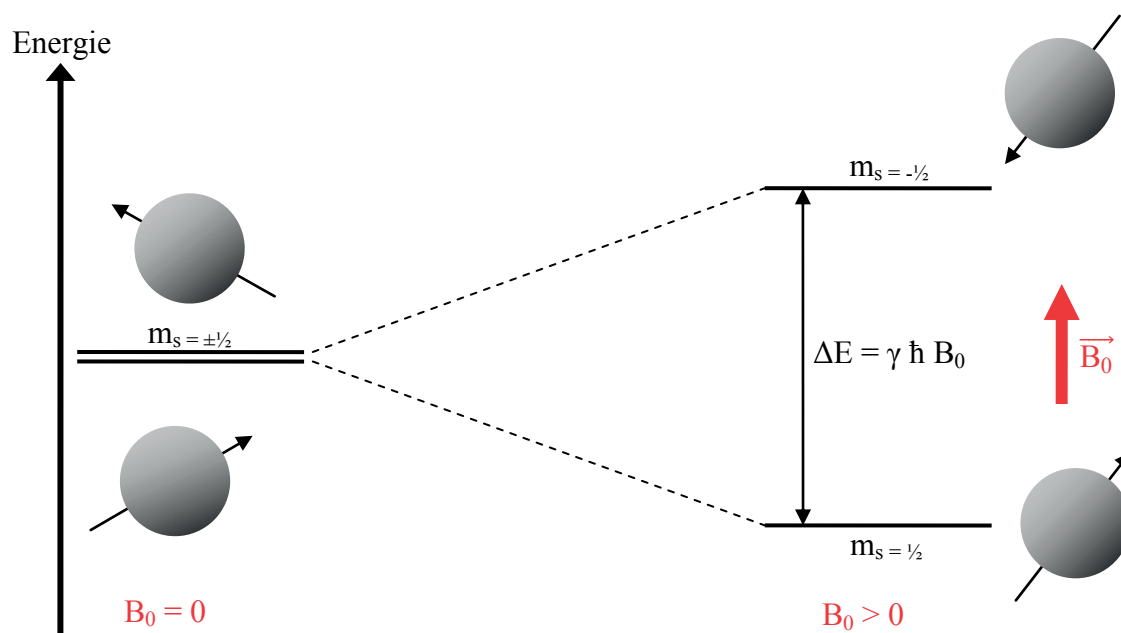


Figure III-13 : Energies des états de spin $\frac{1}{2}$ en fonction du champ magnétique appliqué.

La différence entre ces deux niveaux énergétiques, $\Delta E = h\nu_0$, est très faible (de l'ordre de grandeur des ondes radios), la population de chacun de ces états est donc voisine.

La spectroscopie RMN consiste en l'étude de transitions entre ces niveaux d'énergie. A l'échelle de la matière nous ne travaillons pas sur un moment magnétique mais sur l'aimantation qui n'est autre que la somme vectorielle des moments magnétiques nucléaires.

La résonance représente le passage d'un noyau d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable. Cette transition est induite par l'application ponctuelle d'un champ magnétique radiofréquence B_1 , perpendiculaire à B_0 (Figure III-14). Pour qu'il y ait résonance du noyau, la fréquence de B_1 appliquée doit être égale à la fréquence de précession du noyau :

$$\nu_1 = \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad (\text{III-16})$$

L'arrêt du champ magnétique B_1 , va permettre le retour à l'équilibre des noyaux. C'est ce retour à l'équilibre appelé relaxation (Free Induction Decay ou ID en anglais) qui est enregistré. Le détecteur reçoit en réalité autant de signaux ID de fréquences différentes qu'il y a de noyaux présentant un environnement différent. Ce signal se prête bien à une analyse de type Fourier.

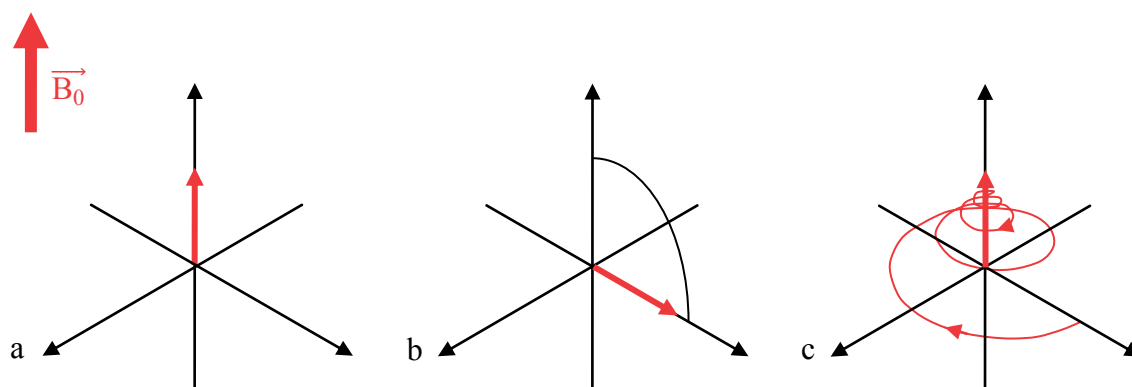


Figure III-14 : Schématisation de l'application d'un champ radiofréquence sur la magnétisation macroscopique. a. Magnétisation macroscopique dans un champ magnétique B_0 . b. Application d'une composante magnétique B_1 perpendiculaire à B_0 . c. Arrêt du champ radiofréquence induisant la relaxation du système.

Expérimentalement, ce n'est pas un noyau qui est placé dans un champ magnétique mais un ensemble de molécules. Le comportement d'un noyau est donc dépendant de son environnement. D'autres interactions vont donc s'ajouter à celle du champ appliquée \vec{B}_0 , parmi lesquelles on distingue l'interaction dipolaire, l'interaction quadripolaire, le déplacement chimique, ... Dans cette étude, seuls le déplacement chimique et l'interaction dipolaire seront abordés car les mesures ont été réalisées en RMN ^1H .

Dans la matière, les noyaux sont entourés d'un nuage électronique qui interagit également avec le champ magnétique appliqué. Le champ magnétique effectif perçu par un noyau est modifié.

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma) \quad (\text{III-17})$$

Où σ est le coefficient d'écrantage.

La fréquence de résonance est alors modifiée (III-18). Il existe autant de fréquences de résonance que de noyaux dans un environnement chimique différent.

$$\nu_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) / \pi \quad (\text{III-18})$$

La constante d'écrantage n'étant pas mesurable, l'échelle de déplacement chimique a alors été introduite et est définie par l'équation (III-19).

$$\frac{(\nu - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (\text{III-19})$$

Où ν_{ref} est la fréquence de résonance d'une référence,
 ν_0 est la fréquence de travail du spectromètre.

Le nuage électronique n'a pas systématiquement une symétrie sphérique, celui-ci peut être déformé en fonction de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique. L'anisotropie du déplacement chimique s'exprime à travers le tenseur, σ , (III-20), sous sa forme diagonalisée. La géométrie de la molécule va conditionner ce tenseur et donc la réponse. Un aperçu de l'influence de cette anisotropie est présenté sur la Figure III-15.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III-20})$$

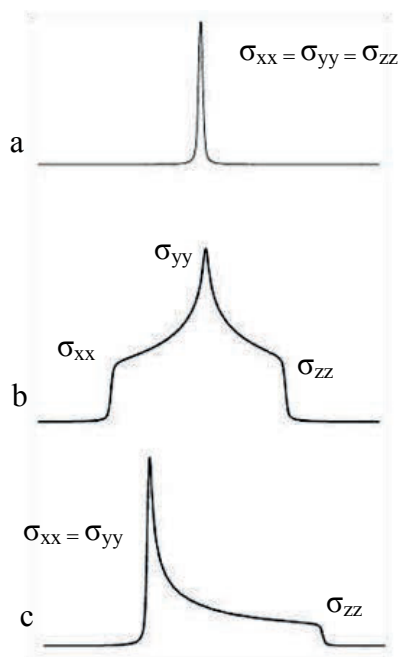


Figure III-15 : Influence de l'anisotropie du déplacement chimique sur le signal RMN. a. Symétrie sphérique. b. Symétrie quelconque. c. Symétrie axiale. La composante la plus élevée est celle ayant la probabilité la plus importante.

L'interaction dipolaire a lieu entre deux moments magnétiques nucléaires suffisamment proches. D'un point de vue énergie, pour des spins $\frac{1}{2}$, cette interaction se traduit par une nouvelle levée de dégénérescence des quatre niveaux de spins considérés. La réponse spectrale est présentée sur la Figure III-16.

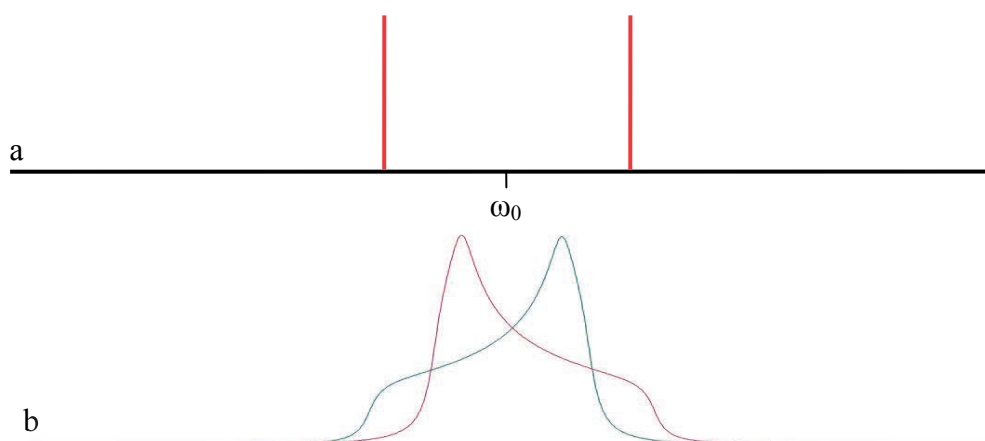


Figure III-16 : Effet dipolaire a. sur l'énergie de transition. b. sur un spectre présentant une anisotropie, ce résultat est appelé doublet de Pake.

Les différentes phases de sulfate de calcium stables en conditions ambiantes (Gypse, hémihydrate, anhydrite II) ont été étudiées en RMN ^1H . La Figure III-17 présente les différents spectres. Les spectres du gypse et de l'hémihydrate possèdent trois composantes distinctes alors que l'anhydrite II en possède une seule.

Chacune de ces phases possède une composante dont le déplacement chimique est proche de 0. Ce qui est caractéristique d'eau libre au sein de la structure. Celle-ci peut se présenter sous forme liquide ou adsorbée. La largeur et la forme de raies observées pour l'anhydrite II suggère la présence de proton sous forme d'eau adsorbée.

La seconde composante pour le gypse et l'hémihydrate est quant à elle liée à l'eau de structure. Les deux composantes sont différentes pour chacune des phases, dépendantes de l'environnement. Ces observations sont cohérentes avec les compositions de ces phases.

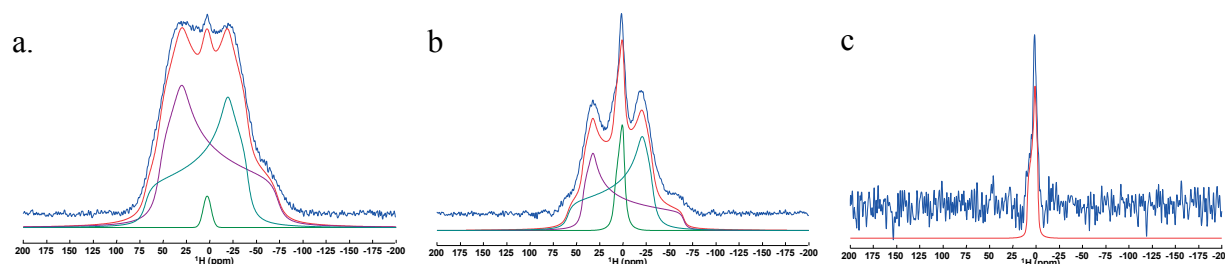


Figure III-17 : Spectres ^1H expérimentaux (en bleu) et fittés (en rouge). Les autres courbes représentent les fits de chaque composante. a. Plâtre. b. Hémihydrate. c. Anhydrite III.

Une signature RMN peut donc être attribuée à chacune des trois phases du système sulfate de calcium–eau stables à température ambiante et être utilisée pour estimer une composition moyenne de mélange. Un exemple de résultats obtenus sur des plaques de plâtre sollicitées est présenté sur la Figure III-18. La composition moyenne calculée est confrontée aux résultats obtenus par mesures plus conventionnelles (ATG et DRX) dans le Tableau III-4. Ces premiers résultats sont prometteurs car cohérent avec les mesures réalisées par techniques usuelles. Les différences observées sont liées à la section étudiée qui voient apparaître un gradient de composition comme nous le verrons dans le chapitre V.

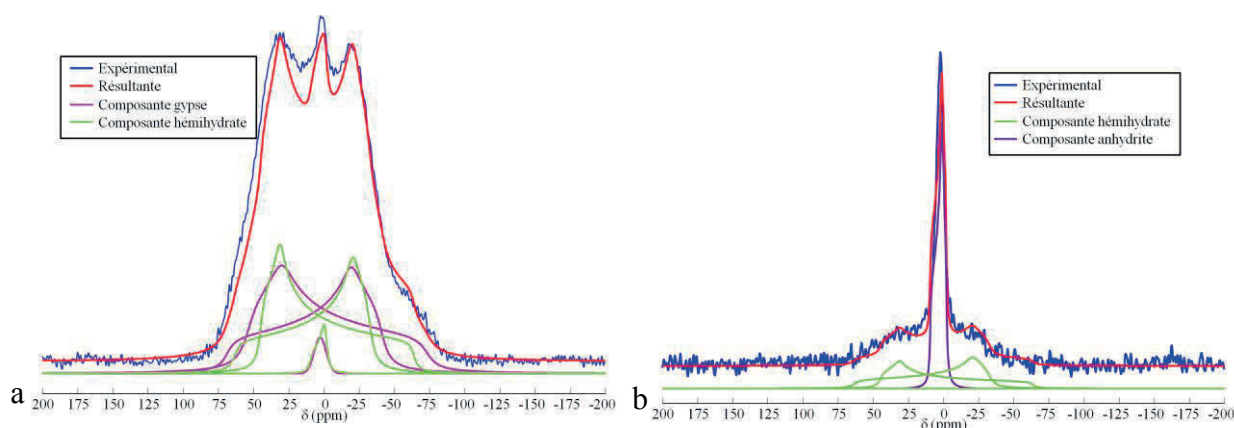


Figure III-18 : Spectres ^1H expérimentaux (en bleu) et simulés (en rouge) pour deux mélanges deux sections de plâtre pris ayant subies un chargement thermique. En (a) mélange de gypse et d'hémihydrate en (b) mélange d'hémihydrate et d'anhydrite II.

Tableau III-4 : Composition moyenne (%) en phases de sulfate de calcium déterminée par RMN et comparée aux résultats obtenus par ATG et DRX combinés.

Composé	RMN			ATG et DRX		
	Gypse	Hémihydrate	Anhydrite	Gypse	Hémihydrate	Anhydrite
a	73	27	0	77,9	22,1	0
b	0	18	82	0	26,7	73,3

Les spectres ^1H obtenus pour différents taux de gâchage sont représentés sur la Figure III-19. Sur l'ensemble des spectres obtenus, on voit apparaître les trois composantes présentes dans le gypse : le doublet de Pake de l'eau de structure ainsi que le pic central correspondant à l'eau adsorbée. Le signal de l'eau de structure reste le même indépendamment du taux de gâchage alors que l'intensité du pic central croît avec l'augmentation du taux de gâchage et donc de la porosité. Cependant, cette évolution n'est pas quantifiable par RMN car ce pic est très peu intense et nous nous trouvons alors dans l'erreur de fit.

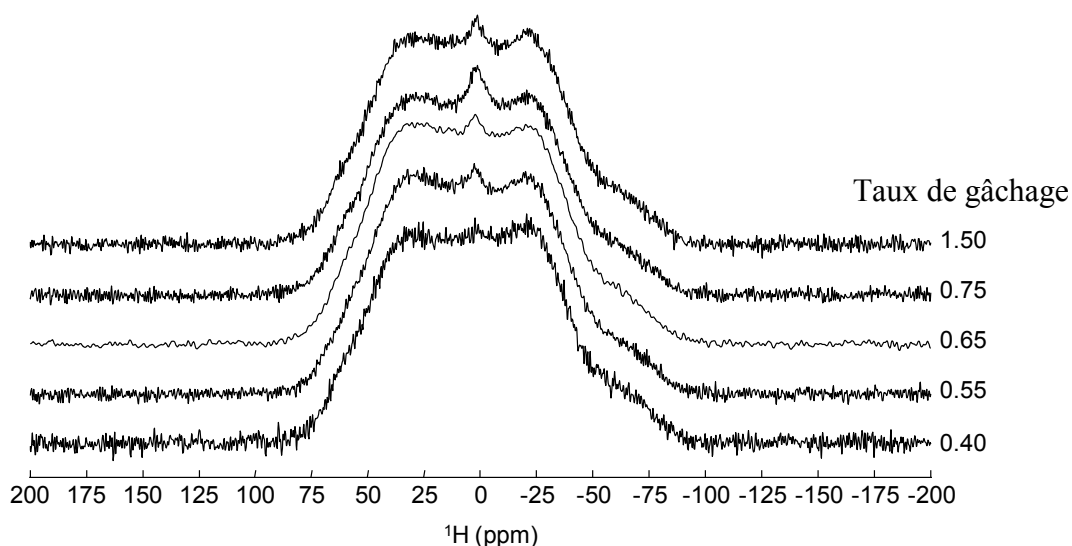


Figure III-19 : Spectre ^1H de plâtre pris pour différents taux de gâchage imposés.

Ces analyses ont permis de caractériser le matériau de départ et le plâtre pris préparé avec un taux de gâchage de 0,65. Les changements de phases cristallines et les propriétés thermiques du plâtre ont pu être identifiés sur les intervalles de températures correspondants. Les premiers résultats RMN, présentant une signature propre à chaque phase du système, en font une technique d'analyse complémentaire susceptible de confirmer les résultats obtenus par les techniques d'analyses usuelles. De plus, cette technique est fréquemment utilisée pour caractériser le milieu poreux d'échantillons ceux-ci étant saturés en éthanol ou isopropanol. Les mesures sont dans cette étude réalisées sans saturation ce qui semble prometteur pour une caractérisation future.

III.2 Cinétique de conversion à l'état solide.

L'étude cinétique d'une réaction permet de traduire de façon mathématique l'avancement, α , d'une réaction au cours du temps. La cinétique d'une réaction est l'étude de la vitesse de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit, soit la variation du taux d'avancement au cours du temps ($d\alpha/dt$).

L'avancement d'une réaction, α , représente le taux de conversion d'un réactif. Il varie de 0 à 1 et peut être calculé par le suivi de grandeurs gouvernées par cet avancement. L'avancement est exprimé comme une fraction de la totalité de cette mesure. A l'état solide, les analyses thermiques sont principalement utilisées pour calculer α . Pour les réactions s'accompagnant de variation massique, l'avancement de la réaction s'exprime comme la variation relative de la masse au cours du temps (III-21). Pour les réactions s'accompagnant d'un dégagement ou d'absorption de chaleur, l'avancement de la réaction s'exprime comme la fraction de la variation totale du flux au cours du temps (III-22).

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (\text{III-21})$$

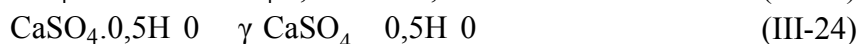
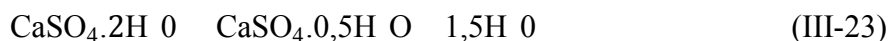
Avec, m_i , la masse au début de la réaction,
 m_f , la masse à la fin de la réaction,
 m_t , la masse au cours de la réaction.

$$\alpha = \frac{1}{\int_{t_i}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt} \int_{t_i}^t \frac{dH}{dt} dt = \frac{1}{H_{t_i} - H_{t_f}} \int_{t_i}^t \frac{dH}{dt} dt \quad (\text{III-22})$$

Avec, t_i , l'instant où commence la réaction,
 t_f , l'instant où se termine la réaction,
 $\frac{dH}{dt}$, la variation de flux thermique au cours du temps.

Un avancement propre à chaque réaction peut ainsi être défini. Pour les réactions ayant lieu simultanément, en parallèle ou en chaîne, un avancement global est déterminé.

Dans le cas du gypse, les analyses thermiques, Figure III-20, mettent en avant quatre réactions chimiques, notées comme suit :



Les réactions (III-23) et (III-24) étant couplées, un avancement global est défini, pour la déshydratation du gypse. La cinétique de transformation du plâtre, sur la plage de 25 – 950°C, est donc étudiée par deux réactions couplées et deux réactions indépendantes, soit trois

avancements. L'avancement et la cinétique de chacune de ces réactions sont représentés sur la Figure III-20.

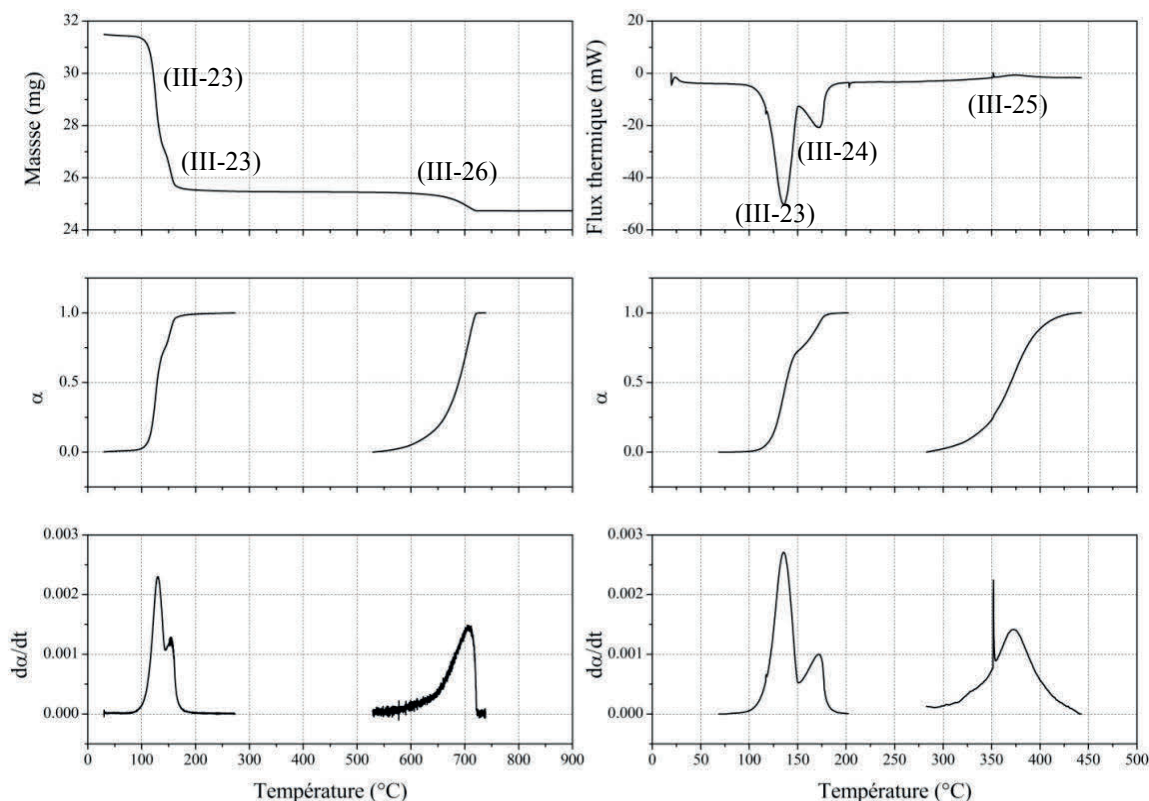


Figure III-20 : Résultats expérimentaux d'ATG et de DSC avec une rampe de chauffe de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur la première ligne. La seconde ligne représente l'avancement chimique des différentes réactions. La cinétique de ces réactions est représentée sur la troisième ligne. Les essais sont réalisés sur du plâtre pris (E/P = 0,65).

La cinétique chimique est dépendante de plusieurs paramètres que sont l'avancement, la température et la pression. En considérant chacune de ces contributions comme étant indépendantes, il est alors possible d'exprimer la cinétique de la réaction, da/dt , par l'équation (III-27).

$$\frac{da}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \cdot g(P) \quad (\text{III-27})$$

Où, $f(\alpha)$ représente le modèle cinétique de la transformation,
 $k(T)$ est la dépendance thermique,
 $g(P)$ est la dépendance en pression.

A l'état solide, la dépendance en pression d'une réaction n'est que rarement prise en compte, bien que celle-ci puisse jouer un rôle important. Les conditions expérimentales peuvent être modifiées de manière à pouvoir négliger ce terme (variation de la quantité de matière, travail en système ouvert ou fermé, suppression du gaz réactionnel au fur et à

mesure, ...) et ainsi ramener la problématique à un système plus simple où la cinétique n'est plus dépendante que de la température et de l'avancement, soit l'équation (III-28).

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \quad (\text{III-28})$$

A la micro-échelle, l'effet de la pression n'est pas identifiable et sa contribution n'est pas prise en compte.

La fonction dépendante de la température est le plus souvent décrite par la loi d'Arrhenius qui s'exprime suivant l'équation (III-29) :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III-29})$$

Où A est le facteur pré-exponentielle représentant la fréquence à laquelle un événement se produit, ici le changement de phases d'un réactif,

E_a est l'énergie d'activation, soit l'énergie nécessaire à apporter au système pour que cet événement se produise,

R est la constante des gaz parfaits,

T est la température.

La fonction $f(\alpha)$ est quant à elle spécifique à la réaction étudiée et donc au mécanisme réactionnel entrant en jeu. Elle tient compte de deux phénomènes distincts que sont la nucléation et la croissance cristalline. Les modèles cinétiques sont élaborés dans des conditions isotherme et isobare. Le taux d'avancement s'exprime alors suivant l'équation (III-30).

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k_i \quad (\text{III-30})$$

Où k_i est la constante cinétique de la réaction à température fixée. Sa dépendance en température est représentée par la fonction d'Arrhenius.

III.2.1 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques couramment utilisés sont basés sur la considération de deux phénomènes : la nucléation et la croissance cristalline.

La nucléation ou germination est la formation, dans un milieu de structure et de composition définies, de germes constituant des centres de développement d'une nouvelle structure physique ou chimique. Les impuretés, les dislocations, les imperfections, ... au sein de cristaux sont propices à la nucléation. Les systèmes étudiés permettent de développer des modèles de nucléations en une ou plusieurs étapes.

Ces germes sont alors libres de croître bien que la croissance cristalline soit restreinte et contrôlée par différents paramètres parmi lesquels on distingue la coalescence, l'ingestion

de sites de nucléation potentiels, les limites physiques du cristal, les interfaces de croissance ou encore la nature du déplacement des espèces au sein du solide.

Les modèles cinétiques développés intègrent un ou plusieurs de ces paramètres, il existe autant de modèles que de combinaisons possibles. Ceux-ci sont généralement développés pour des géométries simples de type cubique ou sphérique avant d'être généralisés. Dans cette étude, nous présentons uniquement les modèles cinétiques les plus utilisés en chimie du solide. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau III-5 [93, 94].

Tableau III-5 : Descriptions des modèles cinétiques.

Modèle	Notation	$f(\alpha)$
Modèle de nucléation		
Loi puissance	Pn	$n\alpha^{(n-1)/n}$
Loi exponentielle	E1	A
Avrami-Erofeev	An	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$
Prout Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$
Extension du modèle	B1 _{m,n}	$\alpha^m(1-\alpha)^n$
Modèles de contractions géométriques		
n=2, 3	Rn	$n(1-\alpha)^{(n-1)/n}$
Modèle de diffusion		
1D	D1	$1/2\alpha$
2D	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$
3D (Jander)	D3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
3D (Ginstling-Brounshtein)	D4	$1 - [(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2$
Modèle de réaction du n^{ème} ordre		
n=1,2,3	Fn	$(1-\alpha)^n$
Modèle général de Sesták - Berggren		$\alpha^m(1-\alpha)^n[- \ln(1-\alpha)]^p$

III.2.2 Modèles de nucléation

Prenons le cas d'une nucléation en une étape. Si on considère N_0 sites de germination potentiels, le taux de nucléation, dN/dt , est défini par l'équation (III-31) ou (III-32), modèle connu sous le nom de loi de nucléation exponentielle.

$$\frac{dN}{dt} = k_N (N_0 - N) \quad (\text{III-31})$$

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 \exp(-k_N t) \quad (\text{III-32})$$

Où N le nombre de nucléi à l'instant t ,

N_0 le nombre de potentiels de nucléation présents initialement,
 k_N est la constante cinétique de nucléation.

Si la constante cinétique de nucléation k_N est élevée, la nucléation peut être considérée comme instantanée. Lorsque t tend vers 0, N tend vers N_0 et dN/dt tend vers l'infini.

Si la constante cinétique de nucléation est au contraire très faible, le terme $\exp(-k_N t)$ tend vers 0 et le taux de nucléation s'exprime selon l'équation (III-33). On admet alors que la nucléation évolue linéairement.

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 \quad (\text{III-33})$$

Intéressons-nous maintenant aux nucléations multi-étapes. Pour qu'un nucléus soit susceptible de croître, il doit posséder une taille critique minimale. Dans le cas contraire, les molécules trop petites s'additionnent les unes aux autres pour atteindre la taille critique qui permet la croissance des cristaux. La nucléation est multi-étapes si la formation des germes est plus lente que la croissance cristalline. La constante cinétique d'addition des molécules, k_i , est définie. Si n étapes successives sont nécessaires à la formation d'un nucléus et que chacune possède la même constante cinétique k_i , alors le nombre de nucléi formé au cours du temps est défini par l'équation (III-34). Après différentiation, le taux de nucléation s'exprime par la loi puissance (III-35).

$$N = \frac{N_0 (k_i t)^n}{n} \quad (\text{III-34})$$

$$\frac{dN}{dt} = C t^{n-1} \quad (\text{III-35})$$

Où C est une constante, $C = \frac{N_0 (k_i)^n}{n}$,
 n est une constante supérieure à 1, usuellement 2 ou 3.

III.2.2.1 Modèles basés sur l'ordre de réaction

Les modèles les plus simples sont similaires à ceux utilisés en cinétique homogène où le taux d'avancement est uniquement proportionnel à la concentration des réactifs (III-36), qui peut s'exprimer en fonction de l'avancement (III-37).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \prod_i [A_i]^{p_i} \quad (\text{III-36})$$

Avec, $[A_i]$, la concentration du réactif i à l'instant t ,

p_i , l'ordre partiel de la réaction défini tel que l'ordre global de la réaction

$p = \sum_i p_i$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \prod_i (1 - \alpha_i)^{p_i} \quad (\text{III-37})$$

III.2.2.2 Modèles de nucléation et de croissance

Dans ce contexte, on introduit la notion d'interface réactionnelle ou de front de réactions. Si $G(x)$ représente le taux de croissance d'un nucléus, le rayon d'un nucléus formé au cours du temps est déterminé par l'équation (III-38).

$$r(t, t_0) = \int_{t_0}^t G(x) dx \quad (\text{III-38})$$

Le volume occupé par un nucléus à un instant t est alors défini par $v(t)$.

$$v(t) = \sigma [r(t, t_0)]^\lambda \quad (\text{III-39})$$

Avec σ , la forme du nucléus,
 λ , le nombre de dimension de croissance.

Le volume total, $V(t)$, occupé par tous les nucléi s'exprime alors par les équations suivantes :

$$V(t) = \int_0^t v(t) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0 \quad (\text{III-40})$$

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left(\int_{t_0}^t G(x) dx \right)^\lambda \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0 \quad (\text{III-41})$$

Cette équation doit être intégrée pour chaque combinaison de nucléation et de croissance existante. Ceci n'étant que rarement possible, différents modèles sont développés.

III.2.2.2.1 Modèles basés sur une loi puissance

On considère une réaction dont le front réactionnel se propage à vitesse constante de manière isotrope et sans paramètre limitant. Le volume d'un nucleus sphérique après un temps t est alors défini par l'équation (III-42). L'exposant fait référence aux nombres de dimension de croissance, soit 3 pour une sphère, et kt est la dimension du rayon.

$$v = \frac{4}{3} \pi (kt)^3 \quad (\text{III-42})$$

Dans ces conditions, l'avancement est directement proportionnel au volume du nucleus en fonction du temps. Si la nucléation continue d'être effective pendant la période de croissance, alors l'avancement réactionnel est défini par l'équation (III-43) ou modèle en loi puissance (P_n). Dans cette équation, n représente la puissance de la loi de nucléation et le nombre de dimension de croissance.

$$\alpha^{1/n} = kt \quad (\text{III-43})$$

Ce modèle n'a de sens physique que pour les fortes croissances, en particulier au début de réactions.

III.2.2.2.2 Modèle de Avrami-Erofeev

Ce modèle est basé sur la prise en compte des phénomènes d'ingestion et de coalescence des nucléi. Le nombre de nucléi à un instant t , $N_1(t)$, est défini par :

$$N_1(t) = N_0 - N(t) \quad (III-44)$$

Avec, N_0 , le nombre possible de nucléi,
 $N_2(t)$, le nombre de nucléi ingérés,
 $N(t)$, le nombre de nucléi impliqué dans la croissance cristalline.

Si l'on substitue le taux de nucléation résultant dans l'équation (III-40), il n'existe pas de solution analytique. C'est la raison pour laquelle Avrami et Erofeev ont introduit un avancement α' . Celui-ci néglige les effets de coalescence et d'ingestion et est défini par une loi puissance. α' est supérieur à α et est défini par l'équation (III-45). La dépendance de α et α' est établie après intégration de l'équation (III-45) par l'équation (III-46). La substitution de α' par la loi puissance permet finalement d'aboutir à l'expression du modèle d'Avrami-Erofeev (III-47).

$$d\alpha' = \frac{d\alpha}{1 - \alpha} \quad (III-45)$$

$$\alpha' = -\ln(1 - \alpha) \quad (III-46)$$

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (III-47)$$

III.2.2.2.3 Modèle autocatalytique

L'autocatalyse est un phénomène qui est observé lorsque le produit d'une réaction catalyse celle-ci. Une réaction inverse de constante cinétique, k_B , se met en place. Le processus prend fin lorsque le front réactionnel atteint les limites du matériau ayant réagit ; k_T , est la constante cinétique de terminaison. Le taux de nucléation est défini par l'équation suivante :

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 - (k_B + k_T)N \quad (III-48)$$

Si le terme $k_N N_0$ du taux de nucléation peut être négligé (k_N très petit ou très grand), alors le taux de nucléation s'exprime comme suit :

$$\frac{dN}{dt} = -(k_B + k_T)N \quad (III-49)$$

Le taux d'avancement de la réaction est directement proportionnel au nombre de nucléi (III-50). Prout et Tompkins ont remarqué sur certaines réactions que la dépendance temporelle de l'avancement était sigmoïdale, il existe donc un point d'inflexion (α_i , t_i) pour lequel le taux de nucléation s'annule : $k_B = k_T$. Ils ont alors défini la relation (III-51) pour retranscrire ce phénomène. La recombinaison des équations (III-49), (III-50) et (III-51) conduit à l'équation (III-52).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k N \quad (III-50)$$

$$k_T = k_B \frac{\alpha}{\alpha_i} \quad (III-51)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \left(\alpha - \frac{\alpha}{\alpha_i} \right) \quad (III-52)$$

De plus, Prout et Tompkins font l'hypothèse que le point d'inflexion apparaît pour $\alpha_i = 0,5$; il en découle les lois cinétiques (III-53) et (III-54).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \alpha(1 - \alpha) \quad (III-53)$$

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_B t + c \quad (III-54)$$

III.2.2.3 Modèles de contraction géométrique

Ces modèles considèrent une nucléation rapide s'opérant à la surface des cristaux. Le taux d'avancement est contrôlé par la propagation du front réactionnel se déplaçant vers le centre du cristal. Quelle que soit la forme du cristal, la relation (III-55) est valide si l'on considère que la zone de réaction progresse à la même vitesse dans toutes les directions.

$$r = r_0 + kt \quad (III-55)$$

Avec r , le rayon du cristal à un instant t ,
 r_0 , le rayon initial du cristal,
 k , la constante cinétique.

Dans le cas d'une configuration géométrique simple : un cube d'arête a , l'avancement s'exprime par l'équation (III-56) ou (III-57). De manière plus générale, on définit les modèles R_n (III-58), n étant l'indice de représentation des dimensions du système. Si $n = 3$, on retrouve l'équation (III-57) ou modèle de contraction volumique, si $n = 2$ le modèle décrit est un modèle de contraction surfacique.

$$\alpha = \frac{a - (a - k_G t)}{a} \quad (III-56)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{k_G}{a} t \quad (\text{III-57})$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = k t \quad (\text{III-58})$$

III.2.2.4 Modèle de diffusion

A l'état solide, le front réactionnel peut être contrôlé par la vitesse de diffusion des espèces au sein du matériau. Ce phénomène a lieu pour des réactions où la vitesse de diffusion est faible devant celle des autres étapes du mécanisme.

L'approche la plus simple consiste à considérer une zone réactionnelle d'aire constante et un taux de conversion décroissant proportionnellement avec l'épaisseur de la couche écran. L'avancement décrit par l'équation (III-59) est connu comme la loi parabolique D1.

$$\alpha = (k_D t)^{1/2} \quad (\text{III-59})$$

III.2.2.5 Modèle de diffusion et de contrôle géométrique

Dans ce contexte, on considère des réactions dont la vitesse du front de propagation est contrôlée à la fois par la diffusion et par la géométrie des cristaux. L'étude de particules sphériques dont la croissance est contrôlée par contraction volumique conduit à l'équation (III-60) où x représente l'épaisseur ayant réagi. La réaction étant également contrôlée par diffusion, l'épaisseur ayant réagi est aussi définie par la loi parabolique (III-59). La substitution de l'épaisseur dans l'équation (III-60) conduit à l'établissement de la relation (III-61) ou (III-62). Ce modèle est plus connu sous l'équation de Jander (D_3).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{x}{r} \quad (\text{III-60})$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{(kt)^{1/2}}{r} \quad (\text{III-61})$$

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/2})^2 = \frac{kt}{r^2} \quad (\text{III-62})$$

Ginstling-Brounshtein ont montré que l'utilisation de la loi parabolique comme modèle de diffusion n'était valable que dans certaines conditions. Ils décrivent alors la diffusion radiale au sein de sphères par la solution à l'état stationnaire de la première loi de Fick :

$$C_{(r)} = \frac{a C_1(b - r) - b C_2(r - a)}{r(b - a)} \quad (\text{III-63})$$

Où $C_{(r)}$ est la concentration en réactifs pour un rayon particulier r , tel que $a < r < b$,
 C_1 est la concentration de l'espèce diffusante à la surface $r = a$,
 C_2 est la concentration de l'espèce diffusante à la surface $r = b$.

La réaction est supposée beaucoup plus rapide que la diffusion, $C_1 \approx 0$. La dérivée de l'équation par rapport à r , pour $r = a$ conduit alors à l'équation (III-64) :

$$\frac{dC}{dr} \bigg|_{r=a} = \frac{bC}{a(b-a)} \quad (\text{III-64})$$

Si b est le rayon de la sphère initiale et x est l'épaisseur ayant réagi où diffuse les espèces, on définit $a = b-x$, ce qui conduit à :

$$\frac{dC}{dr} = \frac{bC}{x(b-x)} \quad (\text{III-65})$$

Le taux d'avancement de la surface réactionnelle dx/dt est défini par

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{f} \frac{dC}{dr} \quad (\text{III-66})$$

Où D est le coefficient de diffusion,
 f est une constante du matériau.

Après intégration de l'équation (III-66), x est substitué dans l'expression (III-60) ce qui permet d'obtenir les expressions du modèle D_4 .

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{b}{(bx+x)} \quad (\text{III-67})$$

$$1 - \alpha = (1 - \alpha)^{1/2} \quad kt \quad (\text{III-68})$$

Si l'on considère non plus des sphères mais des particules cylindriques où la diffusion est supposée radiale, le modèle bidimensionnel de la contraction géométrique peut être décrit par :

$$x = R(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) \quad (\text{III-69})$$

La littérature présente rarement le modèle de Jander bidimensionnel. Le modèle le plus retenu est celui de Ginstling-Brounshtein s'appuyant sur la loi de Fick. Pour un cylindre, la diffusion radiale peut s'exprimer comme suit :

$$C_{(r)} = \frac{C_1 \ln(b/r) - C_2 \ln(r/a)}{\ln(b/a)} \quad (\text{III-70})$$

Où $C_{(r)}$ est la concentration en réactif pour un rayon particulier r , tel que $a < r < b$,
 C_1 est la concentration de l'espèce diffusante à la surface $r = a$,
 C_2 est la concentration de l'espèce diffusante à la surface $r = b$.

La suite du développement est identique à celui réalisé pour des particules sphériques et conduit aux équations de diffusion bidimensionnelle.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{\ln(1-\alpha)} \quad (\text{III-71})$$

$$(\ln(1-\alpha))^{1/n} = kt \quad (\text{III-72})$$

III.2.2.6 Modèle général

Sestak et Berggren ont développé un modèle mathématique permettant de représenter tous les modèles en une seule expression (III-73).

$$g(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [\ln(1-\alpha)]^p \quad (\text{III-73})$$

Ces modèles sont fréquemment répartis selon trois familles, représentatives de la signature de l'avancement : les fonctions croissantes, les fonctions décroissantes et les fonctions sigmoïdales.

Lorsque différentes étapes cinétiques sont nécessaires à la description de la cinétique globale, celle-ci s'exprime alors comme la somme de chacune de ces étapes (III-74).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^j \alpha_i \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_{i=1}^j k_i(T) f_i(\alpha_i) \quad (\text{III-74})$$

Où j est le nombre d'étapes cinétiques, α_i et α_i sont respectivement le poids relatif et l'avancement de chaque réaction.

Le nombre d'étapes du mécanisme réactionnel peut être différent du nombre d'étapes cinétiques. En effet, il est important de comprendre qu'une étude cinétique ne retranscrit pas systématiquement l'ensemble des mécanismes réactionnels. Cette paramétrisation permet essentiellement de retranscrire mathématiquement l'ensemble des étapes cinétiques nécessaires à une bonne estimation de la cinétique globale et ainsi de modéliser les différents événements entrant en jeu.

Pour étudier la cinétique globale d'une réaction, il convient donc d'estimer le nombre d'étapes cinétiques réactionnelles ainsi que le modèle de conversion qui y est associé pour pouvoir en déduire les triplets cinétiques propres à chacune de ces étapes $\{A \text{ (s}^{-1}\text{)}, E_a \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}, f(\alpha)\}$.

L'analyse cinétique est une méthode complexe qui est très controversée, en particulier lorsque cette étude n'est réalisée qu'à partir d'une mesure unique. Afin de fiabiliser la cinétique à l'état solide, un ensemble de recommandations a été mis en place par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) [95]. En particulier, une étude cinétique doit être basée sur un ensemble de mesures réalisées dans des conditions

différentes et combiner un ensemble de méthodes analytiques. Malgré ces recommandations, les études [96] montrent que pour un même jeu de données, il existe autant de modèles que d'expérimentateurs, la seule grandeur comparable reste l'énergie d'activation propre au système.

III.2.3 Travaux existants

Concernant le gypse, de nombreuses études ont été menées sur sa cinétique de déshydratation, mais rares sont celles s'intéressant aux changements de phases de l'anhydrite III en anhydrite II. Toutes les études sont réalisées à partir de mesures thermiques : ATG, DSC, ATD.

Les études portant sur la cinétique de déshydratation du gypse sont réalisées avec des matériaux de compositions différentes à l'aide de techniques expérimentales diverses. Les caractéristiques des principaux travaux sont présentées dans le Tableau III-6.

Ces travaux soulèvent un problème concernant le mécanisme réactionnel de déshydratation. En effet, certains auteurs identifient un mécanisme en une étape (équation (III-1)) alors que d'autres identifient un mécanisme en deux étapes (équations (III-2) et (III-3)) passant par un intermédiaire réactionnel, l'hémihydrate. Cette divergence proviendrait de la présence ou non de pression de vapeur saturante dans la cellule de mesure [97, 98], ce qui explique que seuls les travaux réalisés à la microéchelle avec un couvercle percé soutiennent cette hypothèse de mécanisme uni-réactionnel. De plus, Kontogeorgos *et al.* [97] précisent que les études cinétiques réalisées dans ces conditions ne sont applicables que pour des plâtres de faible perméabilité.

Quel que soit le mécanisme réactionnel identifié, la cinétique de conversion qui y est associée comporte entre deux et quatre étapes distinctes et ce indépendamment du matériau et de la technique expérimentale. Afin de ne pas prendre en compte la partie fortement dépendante des conditions expérimentales, nous comparons uniquement les résultats obtenus pour α compris entre 0,1 et 0,9. Dans cet intervalle, on remarque que la plupart des études cinétiques fait intervenir deux étapes, l'une pour α petit et l'autre pour α grand et ce indépendamment des modèles cinétiques choisis.

L'énergie d'activation obtenue pour $\alpha < 0,7$ est comprise entre 97 et 109 kJ.mol⁻¹, seuls les travaux de Fatu [99] présentent des valeurs très supérieures (238). Cette différence peut-être attribuée à la technique expérimentale retenue pour effectuer les mesures ou à la masse de produit utilisée. Pour $\alpha > 0,7$ l'énergie d'activation est comprise entre 106 et 117 kJ.mol⁻¹. Les valeurs des extrema, 68 kJ.mol⁻¹, pour Nguyen et 117 kJ.mol⁻¹ pour Fatu, sont dues au modèle cinétique et à la technique expérimentale retenue respectivement. Indépendamment des paramètres, l'énergie d'activation pour $\alpha < 0,7$ est, dans toutes les études, supérieure à celle obtenue pour $\alpha > 0,7$. La première étape cinétique est plus coûteuse en énergie que la seconde. Le sens physique de ces deux étapes semble unanime, une première étape de nucléation puis de croissance suivi d'une étape de diffusion de molécules d'eau au travers du matériau.

Les travaux de Nguyen [51] sont à distinguer car contrairement aux autres auteurs, il ne travaille pas sur des intervalles d' α distincts. Son modèle cinétique tient compte des différents mécanismes réactionnels supposés réels et de la possibilité de leur concomitance comme le soulève Strydom *et al.* [100] pour expliquer les écarts modèles-expériences sur certains intervalles.

La cinétique réactionnelle de la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II est rarement étudiée. Récemment, Kontogeorgos *et al.* [91], dans leurs travaux sur des panneaux de plâtre industriels, ont proposé une cinétique en une étape suivant un modèle de type Avrami-Erofeev ayant pour triplet cinétique : $\{48,70.10^{11}, 182500, 1,7 (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{0,72/1,72}\}$.

Devant la diversité des techniques et des interprétations, une étude paramétrique a été entreprise pour mettre en avant les paramètres influents sur la cinétique et leurs effets.

Tableau III-6 : Etudes cinétiques de la déshydratation du gypse.

Réf.	Matériau	Technique expérimentale	Nombre de mécanismes	Etapes cinétiques		
				$\alpha_{\min}-\alpha_{\max}$	Modèle	Ea (kJ.mol ⁻¹) Sens physique
[10 0]	Gypse synthétique	TG / DSC 0,5 à 5 °C.min ⁻¹ 5 – 15 mg	2	0 - 0,1 0,1 - 0,7 0,7 - 1	D ₃ Autocalayse Sestak – Berggren	392 ± 100 100,5 ± 1,2 96 ± 15 Nucléation Diffusion de molécules d'eau Contrôle par diffusion
[10 1]	Gypse naturel	TG / DSC 0,5 à 5 °C.min ⁻¹ 8,5 – 10,5 mg	2	0 - 0,2 0,2 - 0,5 0,5 - 0,7 0,7 - 1	D ₃ Autocalayse A _n A ₂	88 ± 18 97,9 ± 4,3 97,2 ± 20,4 93,6 ± 1,4 Pour $\alpha > 0,1$, croissance interfaciale 3D
	Gypse synthétique			0 - 0,1 0,1 - 0,8 0,8 - 1	D ₃ A _n F ₁	137,2 ± 24,5 107,3 ± 2,4 106,9 ± 1,5 Nucléation et croissance
[99]	Gypse synthétique	ATD / ATG dm/dt = 0,04 mg.min ⁻¹ 81 mg	2	0,08 - 0,24 0,24 - 0,52 0,52 - 0,72 0,72 - 0,92	BI _{m,n} BI _{m,n} BI _{m,n} BI _{m,n}	216 184 238 117 Nucléation et croissance des petits noyaux Croissance des noyaux stables Agglomération de cristaux Perte de l'eau porale
[51]	Hémihydrate α gâché	ATD / ATG Avec couvercle	2		B _{lex} B _{lex}	105,64 68,34 Réaction (III-23) Réaction (III-24)
[98]	Gypse désulphurisé	TG / DSC - Sans couvercle Isotherme 70 - 95°C 3, 5, 7, 10, 15, 20°C.min ⁻¹	1	0,1 - 0,4 0,5 - 0,9		130 - 136 78 Déshydratation contrôlée par un mécanisme interfacial
[98]		TG / DSC Couvercle percé Isotherme 75 - 95°C 3, 5, 7, 10, 15, 20°C.min ⁻¹	2 Etude gypse hémihydrate	0,1 - 0,4 0,5 - 0,9		161-191 11-136 Nucléation et croissance cristalline
[91]	Plâtre commercial	DSC - Sans couvercle 5, 10, 15, 20 °C.min ⁻¹ 13 – 14 mg	1	0 - 0,1 0,1 - 0,7 0,7 - 1	A ₁ A _{1,25} A _{1,45}	143,894 100,078 82,734 Nucléation Croissance des noyaux Diffusion de molécules d'eau
[97]	Plâtre commercial	DSC - Couvercle percé 40, 60 et 80 °C.min ⁻¹ 8 – 9 mg	2	0 - 0,7 0,7 - 1	A _{1,9} A _{2,5}	108,75 98,125 Nucléation et croissance Nucléation et croissance

III.2.4 Analyse paramétrique

Les travaux existant identifient différents facteurs pouvant influencer sur la cinétique de conversion parmi lesquels figurent l'instrumentation retenue, le gaz utilisé, la masse étudiée, l'état de la matière, le programme thermique imposé ou encore la pression au sein de la cellule de mesure.

Paulik *et al.* [102] ont étudié le mécanisme de déshydratation du gypse à travers l'influence de la forme des creusets, de la masse et des rampes de chauffe (Figure III-21).

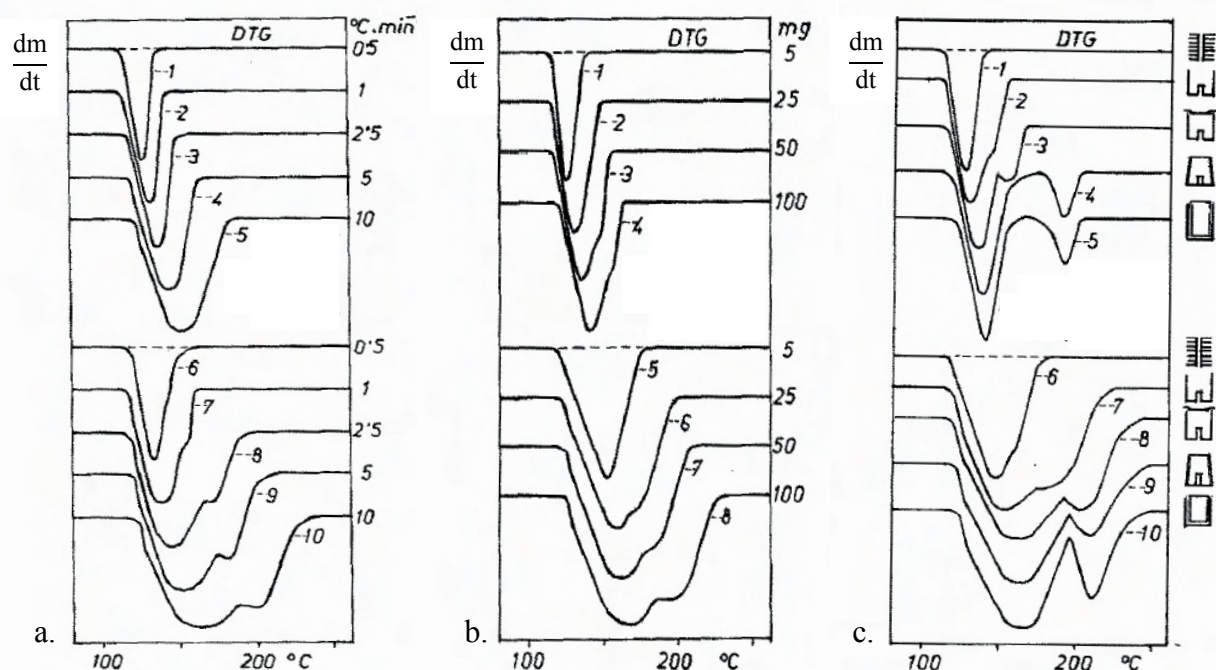


Figure III-21 : Analyse de la déshydratation du gypse. a. Influence de la rampe de chauffe pour une nacelle classique et pour une masse de 10 mg (courbes 1 – 5), pour une masse de 100 mg (courbes 6 – 10). b. Influence de la masse pour une nacelle classique et une rampe de chauffe de 1°C.min⁻¹ (courbes 1 – 4), de 10°C.min⁻¹ (courbes 5 – 8). c. Influence de la forme de la nacelle sur le signal $\frac{dm}{dt}$ pour une masse de 10 mg et une rampe de chauffe de 10°C.min⁻¹. Les nacelles utilisées sont la nacelle courante avec couvercle, la nacelle courante sans couvercle, et la nacelle classique.

Ils travaillent avec la dérivée du signal de masse par rapport au temps ($\frac{dm}{dt}$ ou DTG (differential thermogravimetry)) ce qui permet d'amplifier les différents phénomènes observés. L'augmentation de la masse et de la rampe de chauffe élargissent la plage de températures réactionnelles, mettant en avant un mécanisme en deux étapes (équations (III-23) et (III-24)). A faible masse et faible rampe de chauffe, un seul pic est observé par $\frac{dm}{dt}$. Ce phénomène est attribué aux réactions en chaîne qui se déroulent sur des plages de températures de plus en plus proche voire simultanées ce qui peut mener à la superposition des deux pics. L'utilisation de différents creusets permet de moduler la condition de pression (Figure III-21 c.), la pression de vapeur saturante augmentant avec les creusets suivant la

numérotation des courbes. La vapeur d'eau est responsable du décalage des phénomènes thermiques. Plus la pression de vapeur saturante augmente, plus les phénomènes se déroulent à haute température. La seconde réaction (III-24) est plus sensible que la première (III-23) à la présence de vapeur d'eau jusqu'à atteindre une forme limite.

McAdie [103] a travaillé sur la base d'analyses thermogravimétriques sous pression de vapeur d'eau contrôlée en condition isotherme. Pour une condition de température, plus la pression de vapeur saturante est élevée plus la déshydratation totale est lente. La seconde étape de la déshydratation est plus affectée que la première. Ces phénomènes sont en adéquation avec ceux observés par Paulik *et al.* [102]. La Figure III-22 présente la vitesse de réaction de chaque réaction (III-23) et (III-24) en fonction de la pression de vapeur saturante. La vitesse de réaction de ces étapes diminue avec l'augmentation de la pression de vapeur saturante. Pour une température donnée, la pression de vapeur saturante peut totalement inhiber une des réactions, c'est le cas observé pour des pressions supérieures à 100 mm d'eau soit 1962 Pa à 117,6°C, pour la déshydratation de l'hémihydrate.

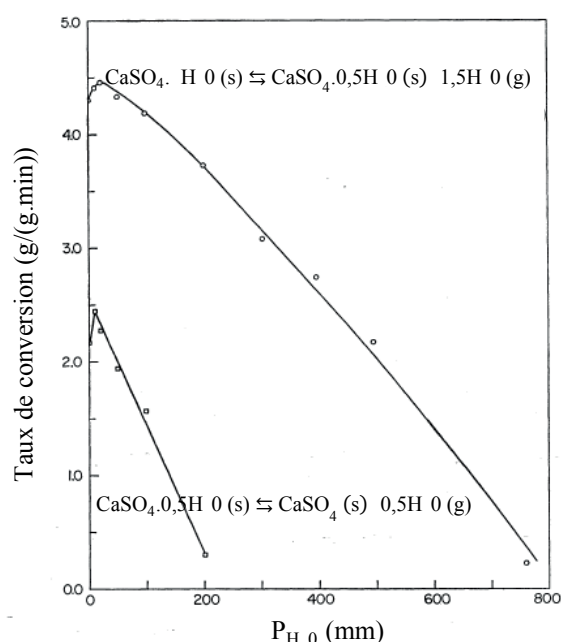


Figure III-22 : Taux de conversion des réactions (III-23) et (III-24) en fonction de la pression de vapeur d'eau imposée à 117,6°C.

Les études isothermes et non isothermes menées convergent : plus la pression de vapeur saturante augmente, plus la cinétique de déshydratation est ralentie. Chaque étape est affectée de manière plus ou moins importante, la seconde étape étant plus sensible que la première à la vapeur d'eau. Ceci s'explique par la différence phénoménologique de chacune de ces étapes. La première est une réorganisation structurale des entités chimiques, alors que la seconde s'apparente à de la diffusion moléculaire.

Afin d'étudier l'influence de l'état de la matière, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur du plâtre solide et broyé. Les résultats sont présentés sur la Figure III-23. Pour une même masse de produit, le comportement sous forme solide et sous forme de poudre

sont identiques. Les résultats obtenus sur poudre semblent donc représentatifs de solides de petites dimensions et transposables.

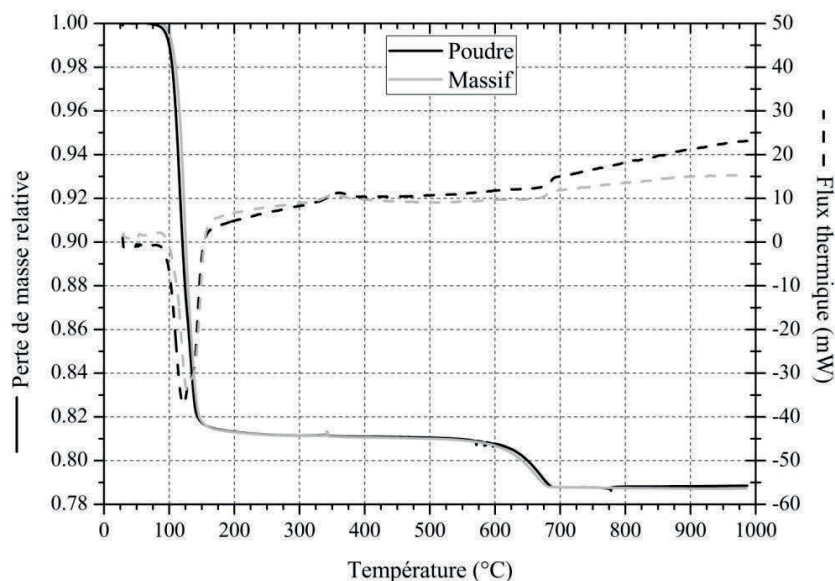


Figure III-23 : Analyses thermiques du plâtre pris ($E/P = 0,65$) sous forme massive et poudre de masse respective 21,64 et 21,68 mg.

Les études cinétiques peuvent être réalisées par l'analyse de grandeurs caractéristiques des avancements réactionnels observés. La déshydratation du plâtre est principalement étudiée par analyses thermiques telle que l'ATG, l'ATD, la DSC, la DTG (Différentielle thermogravimétrie) ou une combinaison de ces techniques. Les grandeurs mesurées par chacune de ces techniques pouvant être différentes en fonction de l'instrumentation. Dans cette étude, des mesures par DSC et par couplage ATG / ATD ont été réalisées. Les mesures de flux thermique en DSC sont réalisées à l'aide de fluxmètres à thermocouples, un en contact avec la cellule de mesure de référence et le second en contact avec la cellule de mesure de l'échantillon. Les cellules de mesures sont fermées, le tout étant placé dans un four unique. Pour les mesures ATG, ATD, les deux cellules de mesures sont placées sur deux fléaux différents assurant la mesure de la masse au cours du temps. Chacun de ces fléaux est équipé d'un thermocouple permettant le suivi thermique de la référence et de l'échantillon. Le flux thermique est calculé par la différence de température entre les deux creusets à laquelle la calibration de flux est appliquée. Les nacelles utilisées ne sont pas fermées, ou simplement munies d'un couvercle.

Sur la Figure III-24, des enregistrements réalisés par ATD et DSC sont comparés pour différentes rampes de chauffe et une masse donnée. On observe des différences entre les deux techniques de mesures. La déshydratation du gypse semble commencer à de plus faibles températures en ATD qu'en DSC. De plus, en DSC les deux étapes réactionnelles de déshydratation sont découplées en comparaison de celles mesurées en ATG.

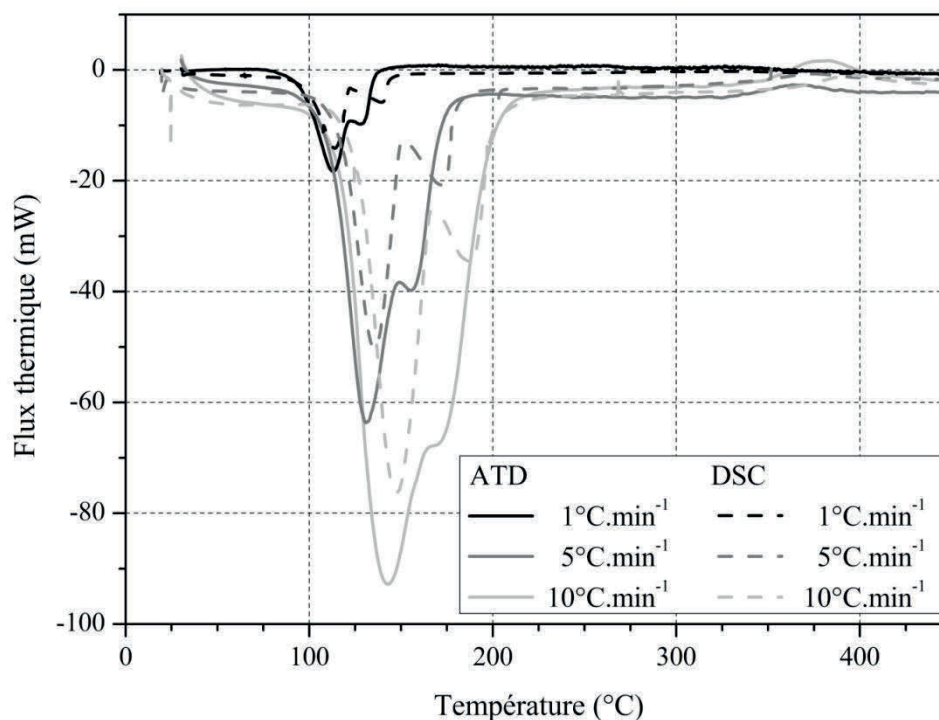


Figure III-24 : Comparaison des flux thermiques mesurés par DSC et ATD à rampes de chauffe fixées et une masse de 30 mg.

Lors d'un essai incendie normalisé, ISO 834, la vitesse de propagation de la température décroît de 330 à $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ pendant les huit premières minutes. Par la suite, celle-ci n'excède pas $0^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Afin de prendre en compte ces premières minutes, il est nécessaire de réaliser des études à rampes de chauffe supérieures à $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles réalisées à masse constante pour des rampes de chauffe comprise entre 1 et $100^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ sont présentées sur les Figure III-25 et Figure III-26.

Quelle que soit la rampe de chauffe, les phénomènes thermiques propres au plâtre pris sont observables.

Les temps et température de début et de fin de déshydratation, sont des grandeurs caractérisant les protections. Leur évolution en fonction du taux de chauffe imposé est représentée sur la Figure III-27. L'augmentation de la rampe de chauffe génère une réaction débutant plus rapidement et à une température plus élevée. Celle-ci se termine également plus vite et à une température plus élevée. Pour des rampes de chauffe supérieures à $50^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ le temps et la température de début de réaction tendent vers une valeur seuil.

Si on observe le phénomène de déshydratation, (Figure III-25) on remarque que les pentes des pertes de masse évoluent avec la rampe de chauffe. La pente est calculée pour deux avancements $0,5$ et $0,1$, que l'on suppose propre à la réaction (III-23) et à la réaction (III-24) respectivement. L'avancement est calculé sur la plage de températures $25 - 300^{\circ}\text{C}$.

L'évolution des pentes en fonction de la rampe de chauffe imposée est représentée sur la Figure III-28. Pour des rampes comprises entre 1 et 20°C.min⁻¹, la pente pour $\alpha = 0,25$ est invariante alors que celle pour $\alpha = 0,8$, elle, augmente avec la rampe de chauffe, la transformation est donc plus lente. Pour des rampes de chauffe plus élevées, l'ensemble de ces pentes évolue, mais la rupture de pentes est moins nette car les réactions ont lieu simultanément. Les courbes de DTG et d'ATD confirment cette tendance. A haut taux de chauffe, il est difficile de distinguer deux contributions au pic obtenu. Il faut également noter que plus le taux de chauffe est grand, plus un décalage apparaît entre les mesures ATD et DTG, jusqu'à une perte de cohérence entre les deux systèmes de mesures. Les variations de flux s'observent sur des intervalles de températures beaucoup plus grands que ceux de DTG.

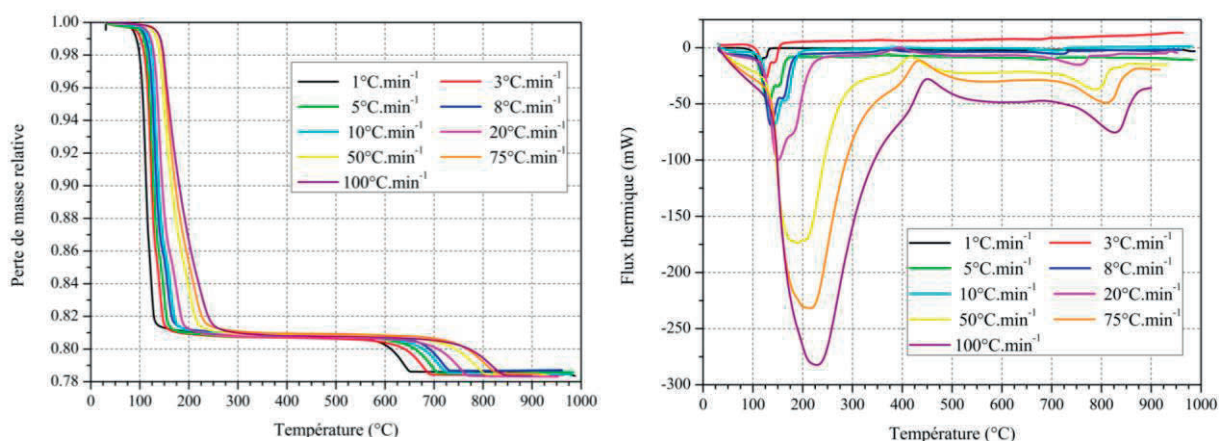


Figure III-25 : Influence de la rampe de chauffe sur la perte de masse et sur le flux thermique pour une masse de plâtre pris (E/P = 0,65) de 20 ± 1 mg.

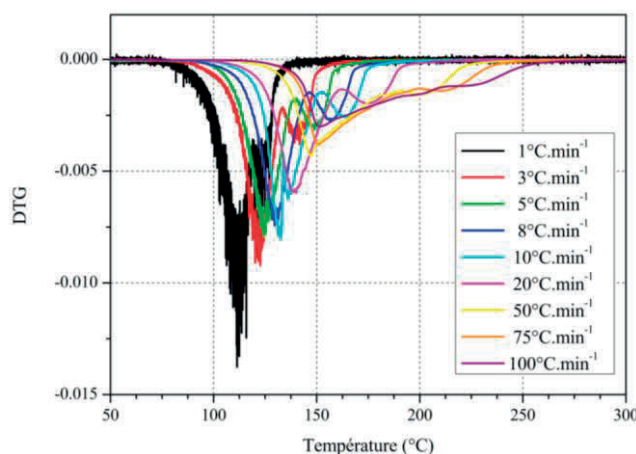


Figure III-26 : Influence de la rampe de chauffe sur le signal DTG.

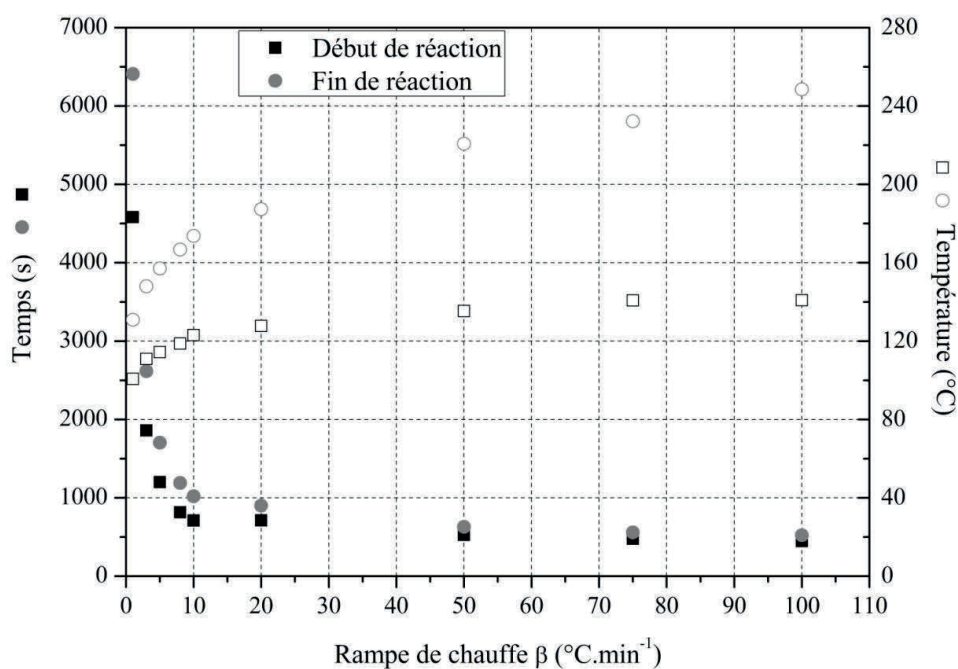


Figure III-27 : Evolution du temps et de la température de début et de fin de déshydratation en fonction de la rampe de chauffe β . Mesures réalisées à partir des analyses thermogravimétriques.

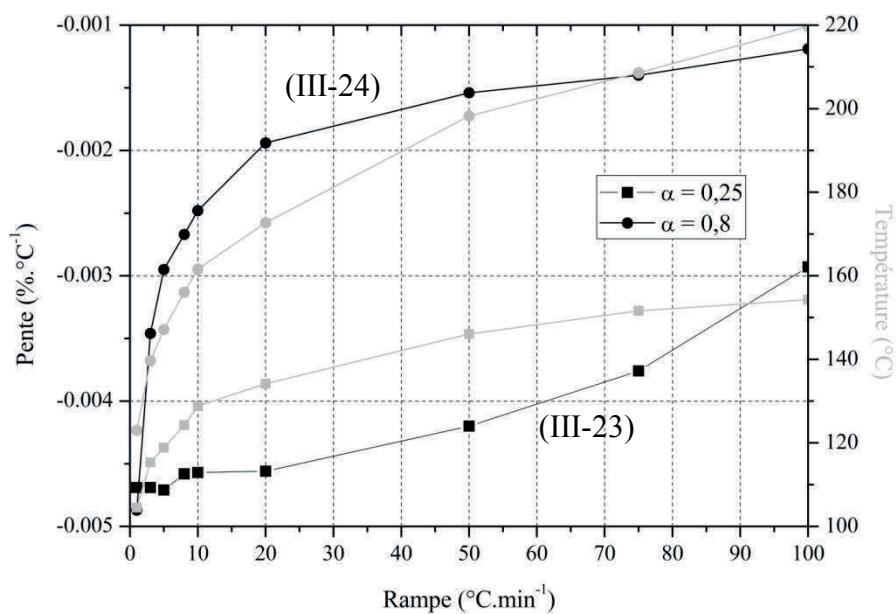


Figure III-28 : Evolution de la pente et de la température associée à un avancement fixé à 0,25 et 0,8 soit les réactions (III-23) et (III-24) en fonction de la rampe de chauffe imposée.

Les mesures de masse et de flux sont deux systèmes de mesures indépendants, ce qui peut expliquer ce léger décalage pour de faibles taux de chauffe. Ensuite, en ATG / ATD, la rampe imposée correspond à la température du four et non à la température du matériau. Lorsque le matériau se déshydrate, la température de celui-ci reste constante jusqu'à la fin de la réaction. A de hautes rampes de chauffe, à la fin de la réaction, la différence de température entre le matériau et le four est telle que le matériau ne peut pas physiquement atteindre la température du four de façon instantanée, d'où l'élargissement du pic endothermique observé.

La transformation AIII → AII exothermique est quant à elle uniquement observée par mesure de flux thermique. Au vu des résultats, les mesures de flux ne semblent pas influencées par le taux de chauffe, bien qu'au-delà de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, le signal soit perturbé par la déshydratation du gypse.

III.2.5 Résultats

L'étude cinétique est réalisée en suivant les recommandations de l'ICTAC. Des analyses isothermes et non isothermes sont réalisées par mesure ATG et DSC.

Les données sont traitées par réaction chimique indépendante. Pour chacune de ces réactions l'avancement et la cinétique de transformation sont calculés d'après les grandeurs expérimentales.

Dans un premier temps, nous travaillons avec les méthodes isoconversionnelles qui permettent d'estimer l'énergie d'activation et le nombre d'étapes cinétiques de la réaction sans connaître le mécanisme réactionnel. Ces méthodes reposent sur la supposition que pour un avancement fixé il existe une énergie d'activation effective notée E_a^{α} . Il existe de nombreuses méthodes isoconversionnelles. Dans ces travaux, nous utilisons les méthodes de Friedman et de Flynn-Owaza-Wall (FOW).

La méthode de Friedman est le résultat de l'application du logarithme népérien à l'équation (III-28), elle est définie par l'équation (III-75). E_a^{α} peut être déterminée par la pente de la droite obtenue pour différentes rampes de chauffe.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{E_a^{\alpha}}{RT} - \ln(kf(\alpha)) \quad (\text{III-75})$$

La méthode de FOW est quant à elle basée sur l'intégration de l'équation (III-28), sachant que $T(t) = \beta t$, on obtient (III-76).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T k(T) dt = \int_{T_0}^T k(T) \frac{dT}{\beta} = \frac{k}{\beta} \frac{E_a}{R} p(x) \quad (\text{III-76})$$

Où $x = \frac{E_a}{RT}$

$$p(x) = \int_a^x \frac{\exp(-x)}{x} dx$$

$p(x)$ peut être approximée par $p(x) \approx \exp(-1,051 x - 5, 0)$, ce qui permet d'obtenir l'équation (III-77). De même que précédemment, E_a^α peut être déterminée par la pente de la droite obtenue pour différentes rampes de chauffe.

$$\ln \beta = \frac{E_a^\alpha}{RT} - C \quad (\text{III-77})$$

E_a^α est calculée par chacune de ces méthodes sur l'intervalle 0,05 – 0,95. La dispersion des valeurs de l'énergie d'activation en fonction de α est alors étudiée, celle-ci permet de mettre en avant le nombre d'étape cinétique à considérer. Si la différence entre les valeurs minimale et maximale est supérieure à 20 - 30 % de la valeur moyenne alors la réaction n'a pas lieu en une étape unique. Les valeurs d'énergie d'activation effective obtenues servent de référence pour l'utilisation de la méthode « model-fitting » qui consiste à ajuster un triplet cinétique par étape sur l'ensemble des mesures.

III.2.5.1 Déshydratation du gypse

L'étude cinétique de la déshydratation du gypse est réalisée à partir des données ATG et des données DSC enregistrées.

III.2.5.1.1 Etude à partir des données ATG

Les ATG ont été réalisées pour des rampes de chauffe comprises entre 1 et 100°C.min⁻¹. Pour chacune de ces rampes, l'avancement et le taux d'avancement réactionnel ont été calculés, permettant de construire les Figure III-29 et Figure III-30.

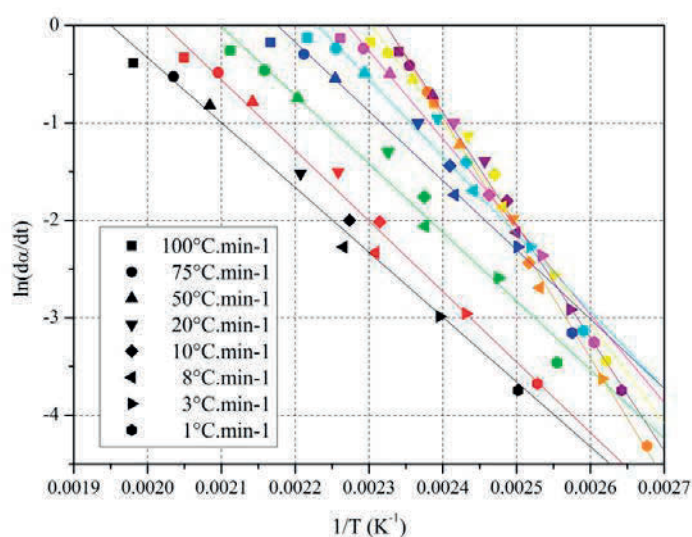


Figure III-29 : Détermination de l'énergie d'activation pour un avancement imposé par la méthode de Friedman. Chaque symbole correspond à une rampe de chauffe. Chaque couleur est représentative d'un avancement imposé.

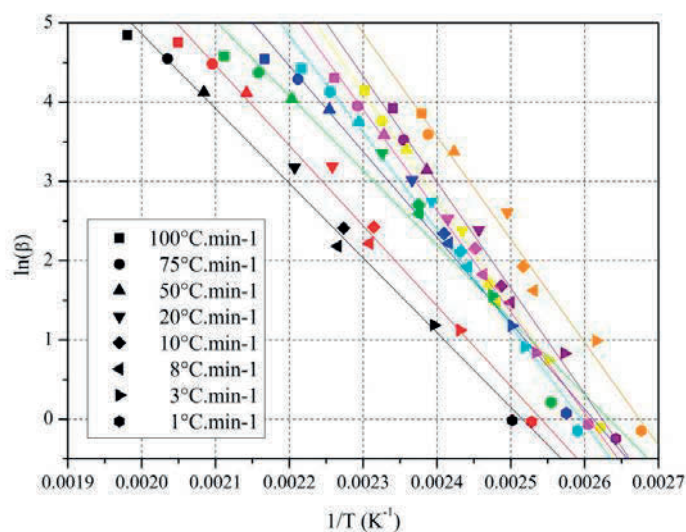


Figure III-30 : Détermination de l'énergie d'activation pour un avancement imposé par la méthode de FOW. Chaque symbole correspond à une rampe de chauffe. Chaque couleur est représentative d'un avancement imposé.

Pour chaque avancement, l'énergie d'activation effective peut être calculée par régression linéaire en utilisant les équations (III-75) et (III-77) pour les méthodes de Friedman et de FOW respectivement. Bien que la régression linéaire réalisée sur ces données soit satisfaisante, on peut noter que le signal semble se diviser en deux parties : un comportement à haute rampe de chauffe et un comportement à faible taux de chauffe. Afin de discerner l'influence du taux de chauffe sur la cinétique, une analyse est réalisée pour l'ensemble des mesures mais également pour chacune des deux gammes de taux de chauffe ($\beta \leq 10^{\circ}C.min^{-1}$ et $\beta \geq 10^{\circ}C.min^{-1}$).

L'énergie d'activation ainsi que le coefficient de confiance des régressions linéaires sont présentés dans le Tableau III-7. Le coefficient de confiance augmente faiblement pour la majorité des α considérés en séparant les faibles et les forts taux de chauffe, contrairement à l'énergie d'activation qui est fortement dépendante de cette distinction. Les énergies d'activation calculées sont représentées sur la Figure III-31. Avec la méthode de Friedman, on distingue deux paliers d'énergie d'activation pour les faibles β qui ne se distinguent pas pour les autres conditions. Avec la méthode de FOW, on distingue pour les trois cas considérés deux niveaux distincts d'énergies d'activation. Cette distinction « faibles taux de chauffe-forts taux de chauffe » montre des évolutions de E_a^{α} en fonction de α globalement similaires mais décalées sur l'axe des avancements. Ces résultats suggèrent une représentation sous la forme d'une courbe maîtresse et montrent que les réactions apparaissent plus tard à plus faibles taux de chauffe.

Indépendamment de la technique utilisée pour estimer l'énergie d'activation, la dispersion des valeurs appuie un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes comme le laissaient supposer les analyses thermiques.

Tableau III-7 : Estimation des énergies d'activation, E_a (kJ.mol^{-1}) et des coefficients de confiance, R^2 , pour le gypse : pour l'ensemble des taux de chauffe, pour les faibles taux de chauffe (inférieur à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$) et pour les forts taux de chauffe (supérieur à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$)

α	Friedman						FOW					
	tout		$\beta \leq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$		$\beta \geq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$		tout		$\beta \leq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$		$\beta \geq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$	
	E_a	R^2	E_a	R^2	E_a	R^2	E_a	R^2	E_a	R^2	E_a	R^2
0,1	103	0,997	958	0,998	101	0,992	108	0,982	99	0,959	103	0,956
0,2	96	0,995	100	0,994	85	0,997	111	0,991	99	0,983	116	0,980
0,3	85	0,984	100	0,990	67	0,993	113	0,994	96	0,996	117	0,995
0,4	75	0,972	93	0,989	56	0,980	106	0,996	117	0,994	95	0,999
0,5	66	0,963	85	0,982	48	0,971	102	0,990	117	0,990	88	0,991
0,6	59	0,955	79	0,971	42	0,973	90	0,980	112	0,998	74	0,983
0,7	59	0,973	70	0,960	46	0,987	78	0,954	110	0,986	71	0,977
0,8	60	0,986	57	0,959	53	0,988	84	0,989	89	0,989	72	0,986
0,9	55	0,987	57	0,970	47	0,988	78	0,990	81	0,983	69	0,991

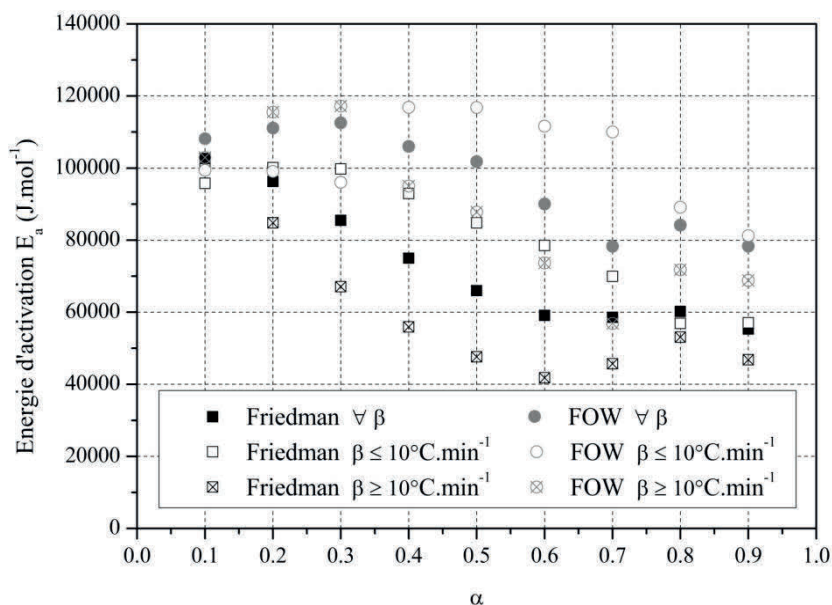


Figure III-31 : Energie d'activation en fonction de l'avancement. Les symboles pleins représentent les résultats obtenus en effectuant le calcul sur l'ensemble des rampes de chauffe, les symboles vides correspondent aux $\beta \leq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et les symboles barrés correspondent aux $\beta \geq 10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

L'avancement de chaque rampe de chauffe ne permet pas de séparer l'étude sur deux plages d' α indépendantes. Différents modèles cinétiques ont été étudiés, les Figure III-32, Figure III-33 et Figure III-34 présentent les résultats obtenus avec les meilleurs triplets cinétiques d'ajustement $\{A, E_a, f(\alpha)\}$ pour la modélisation de α et da/dt pour toutes rampes de chauffe confondues, pour les rampes de chauffe inférieures à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et pour les rampes de chauffe supérieures à $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ respectivement. $f(\alpha)$ retenue est un modèle auto-catalytique. Ces modèles supposent deux réactions couplées pouvant s'exprimer par les relations (III-78) et (III-79).

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (\text{III-78})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} \quad (\text{III-79})$$

Où α , représente l'avancement global de la déshydratation,
 gypse → anhydrite III,
 α_1 , représente l'avancement de la première étape réactionnelle,
 gypse → hémihydrate,
 α_2 , représente l'avancement de la deuxième étape réactionnelle,
 hémihydrate → anhydrite II.

Ces différents modèles montrent qu'il est nécessaire d'étudier la cinétique réactionnelle de déshydratation du plâtre en séparant les faibles taux de chauffe des forts taux de chauffe. Le modèle retenu pour l'ensemble des données est en fait très proche de celui retenu à faible taux de chauffe. La différence entre les mécanismes provient probablement de la vapeur d'eau saturante qui ne s'évacue pas de manière similaire à faible et fort taux de chauffe.

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues à faibles rampes de chauffe décrivent bien les deux paliers observés par les techniques de Friedman et de FOW avec des valeurs cohérentes. Ces valeurs sont par ailleurs proches de celles obtenues par les différents auteurs.

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues à fortes rampes de chauffe sont beaucoup plus faibles, tout comme le prédisait les calculs d'énergies d'activation effectives par la méthode de Friedman et de FOW. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus par Kontogeorgos et *al.*[97].

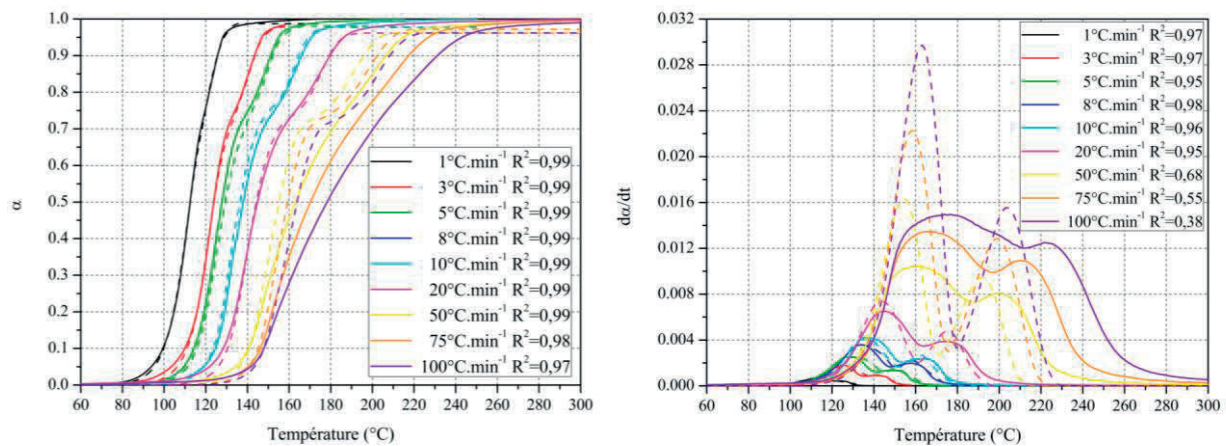


Figure III-32 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions $d\alpha/dt$ en fonction de la température. Analyse de la transformation du gypse en anhydrite III. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{1,20\text{E}+12, 108772, \alpha_1^{0,7531}(1-\alpha_1)^{0,3545}\}$ et $\{3,12\text{E}+7, 75340, \alpha_2^{0,8165}(\alpha_1-\alpha_2)^{0,5994}\}$ toutes rampes de chauffe confondues.

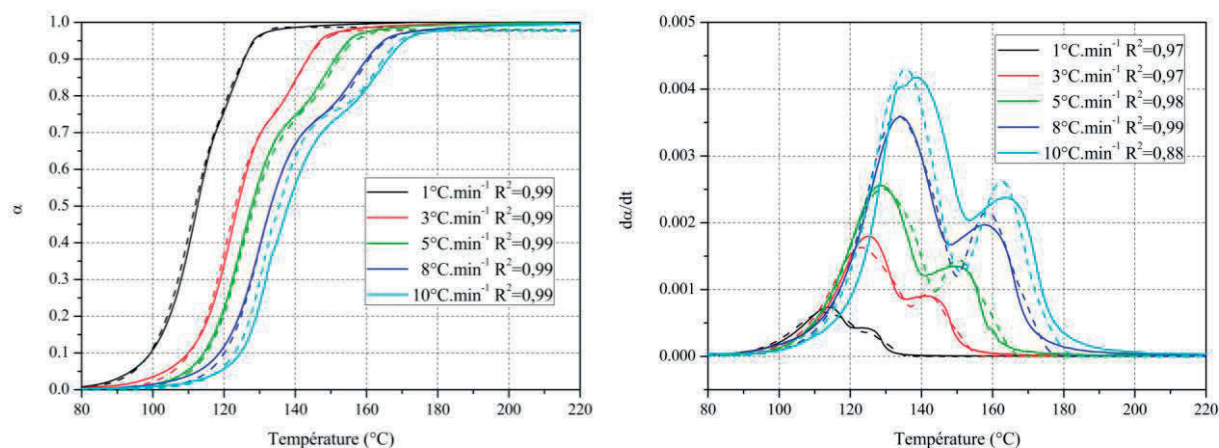


Figure III-33 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions $d\alpha/dt$ en fonction de la température. Analyse de la transformation du gypse en anhydrite III. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{1,21E+12, 108660, \alpha_1^{0,7365}(1-\alpha_1)^{0,3666}\}$ et $\{3,16E+7, 75360, \alpha_2^{0,8204}(\alpha_1-\alpha_2)^{0,6044}\}$ à rampe de chauffe inférieure à 20°C.min⁻¹.

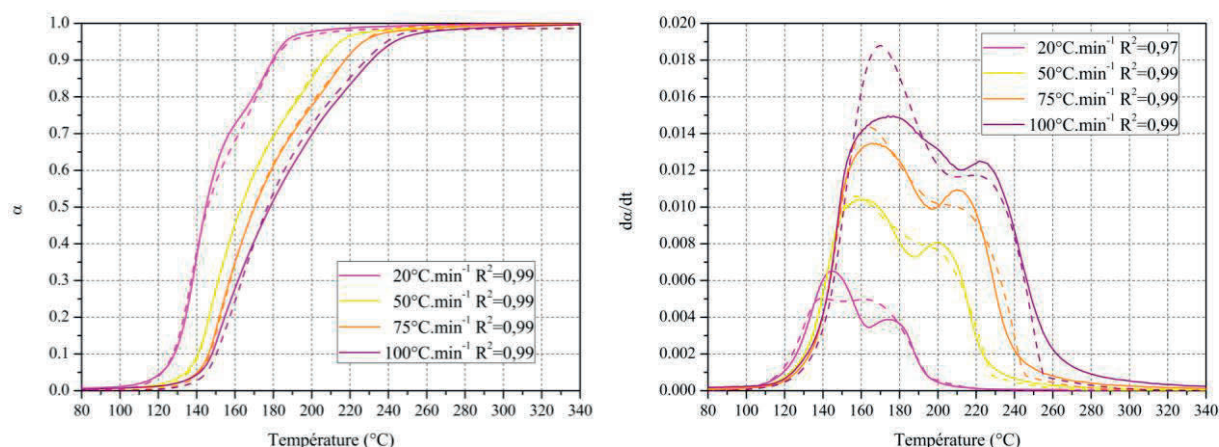


Figure III-34 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions $d\alpha/dt$ en fonction de la température. Analyse de la transformation du gypse en anhydrite III. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{9,34E+7, 75362, \alpha_1^{1,6595}(1-\alpha_1)^{0,5572}\}$ et $\{2,44E+3, 42801, \alpha_2^{0,5117}(\alpha_1-\alpha_2)^{0,4058}\}$ à rampe de chauffe supérieure à 20°C.min⁻¹.

III.2.5.1.2 Etude à partir des données DSC

Les mesures DSC ont été réalisées pour des rampes de chauffe comprises entre 1 et 15°C.min⁻¹. L'évolution de l'énergie d'activation effective calculée par les méthodes de FOW et de Friedman est présentée sur la Figure III-35. Comme pour les mesures réalisées par ATG, la dispersion des valeurs suppose un mécanisme en plusieurs étapes réactionnelles. Ces mesures laissent penser à un modèle en deux étapes.

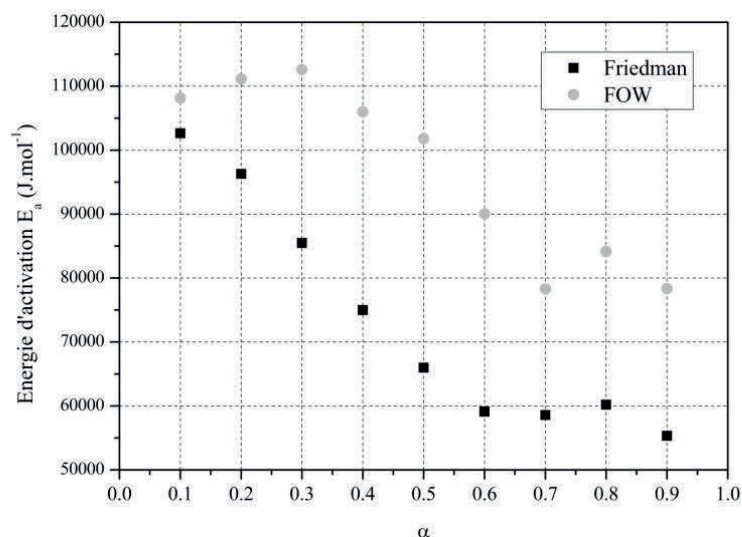


Figure III-35 : Energie d'activation de la déshydratation du gypse en fonction de l'avancement de la réaction α déterminée à partir des données DSC à l'aide des méthodes de Friedman et de FOW.

Le modèle cinétique retenu est un modèle autocatalytique avec deux réactions couplées, comme pour les mesures ATG. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-36. Les triplets cinétiques du modèle basé sur les données DSC sont différents de ceux obtenus pour le modèle basé sur les données ATG. Ces mesures étant réalisées sur le même produit, il apparaît clairement que la technique expérimentale va conditionner le modèle cinétique retenu, pour cette réaction chimique. En effet, nous avons pu voir que la complexité des phénomènes va générer une différence de réponse (perte de masse-flux thermique) qui n'est pas observée pour d'autres phénomènes tel que la décarbonatation.

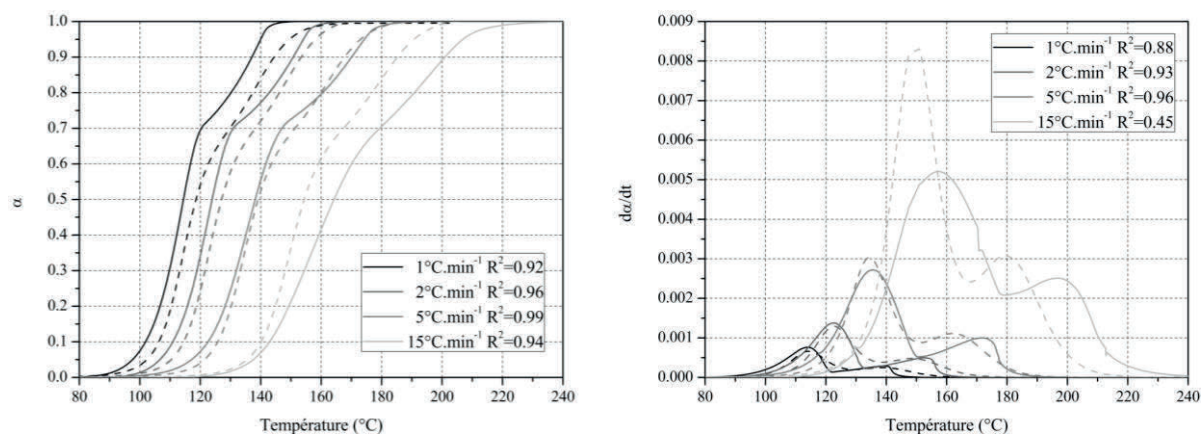


Figure III-36 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions $d\alpha/dt$ en fonction de la température. Analyse de la transformation du gypse en anhydrite III. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{8,89E+10, 98321, \alpha_1^{1,5852}(1-\alpha_1)^{0,8570}\}$ et $\{3,38E+9, 95866, \alpha_2^{1,2465}(\alpha_1-\alpha_2)^{0,4584}\}$.

Au vue des applications de ce modèle (modélisation du comportement de panneau de gypse soumis à une élévation de température), la cinétique obtenue à partir des données ATG est retenue, c'est pourquoi l'étude des données DSC n'est pas plus poussée. La sollicitation thermique imposée par une ATG est compatible avec celle à modéliser (température de four imposée, rampes de chauffe entre 1 et 100°C.min⁻¹). De plus, la réponse enregistrée n'est pas perturbée par d'autres phénomènes, elle est propre à la déshydratation seule.

III.2.5.2 Transition de phases anhydrite III – anhydrite II

L'analyse cinétique de la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II a été réalisée à partir des mesures DSC. La variation de l'énergie d'activation avec α (Figure III-37) est telle que la réaction peut être décrite par une seule étape cinétique. La Figure III-38 présente les résultats obtenus pour le triplet cinétique suivant : $\{4,36\text{E}+9, 145940, \alpha^{0,5883}(1-\alpha)^{1,57}\}$. La valeur d'énergie d'activation obtenue est en accord avec les estimations de Friedman et de FOW. Cette valeur est plus faible que celle de 182500 J.mol⁻¹ obtenue par Kontogeorgos *et al.* [91]. Cette différence peut être imputable à la différence de matériau étudié.

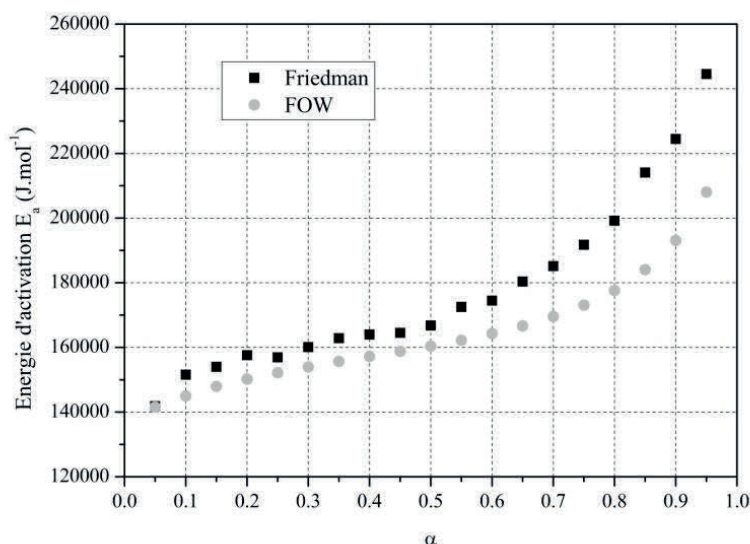


Figure III-37 : Energie d'activation du changement de phases anhydrite III anhydrite II en fonction de l'avancement de la réaction α déterminée à partir des données DSC à l'aide des méthodes de Friedman et de FOW.

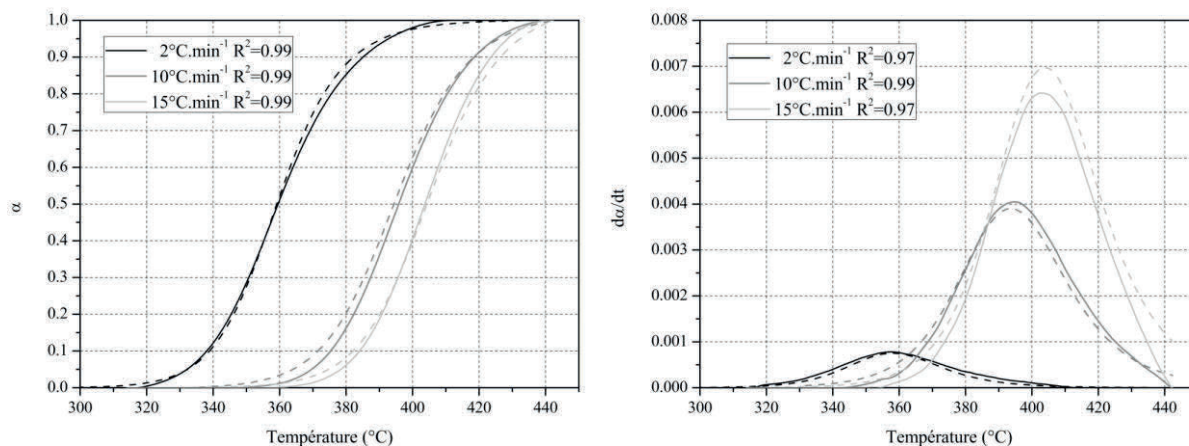


Figure III-38 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions da/dt en fonction de la température. Analyse de la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{8,15E+10, 163716, \alpha^{0,3896}(1-\alpha)^{1,34307}\}$.

III.2.5.3 Décarbonation de la calcite

La cinétique de décarbonation de la calcite a été étudiée à l'aide du suivi massique réalisé par ATG. L'énergie d'activation n'évolue pas avec l'avancement (Figure III-39), sauf pour $\alpha < 0,1$ correspondant à l'initialisation de la réaction. La décarbonation a donc lieu en une étape réactionnelle. Les Figure III-40 et Figure III-41 présentent la comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles d'autocatalyse et d'Avrami respectivement. Ces deux modèles sont retenus. Les triplets cinétiques déterminés pour un modèle d'autocatalyse et d'Avrami-erofeev sont les suivants : $\{9,53E+7, 192800, \alpha^{0,3}(1-\alpha)^{0,6184}\}$ et $\{1,17E+8, 192884, (1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{0,3592}\}$. On remarque que les valeurs d'énergie d'activation sont proches pour les deux modèles et sont en accord avec les valeurs obtenues par les méthodes iso-conversionnelles. De plus, contrairement à la déshydratation du plâtre la décarbonation ne semble pas être affectée par la plage des rampes de chauffe.

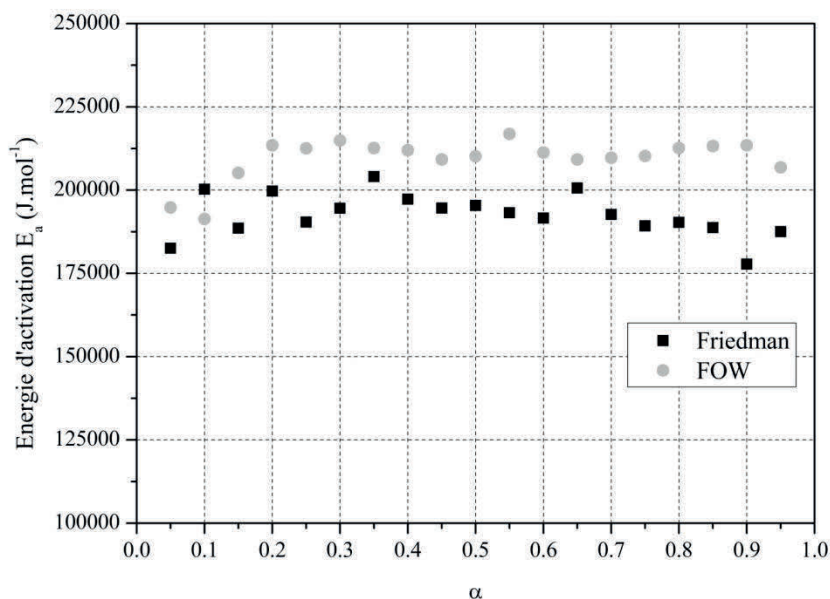


Figure III-39 Energie d'activation de la décarbonatation de la calcite en fonction de l'avancement de la réaction α déterminée à partir des données ATG à l'aide des méthodes de Friedman et de FOW.

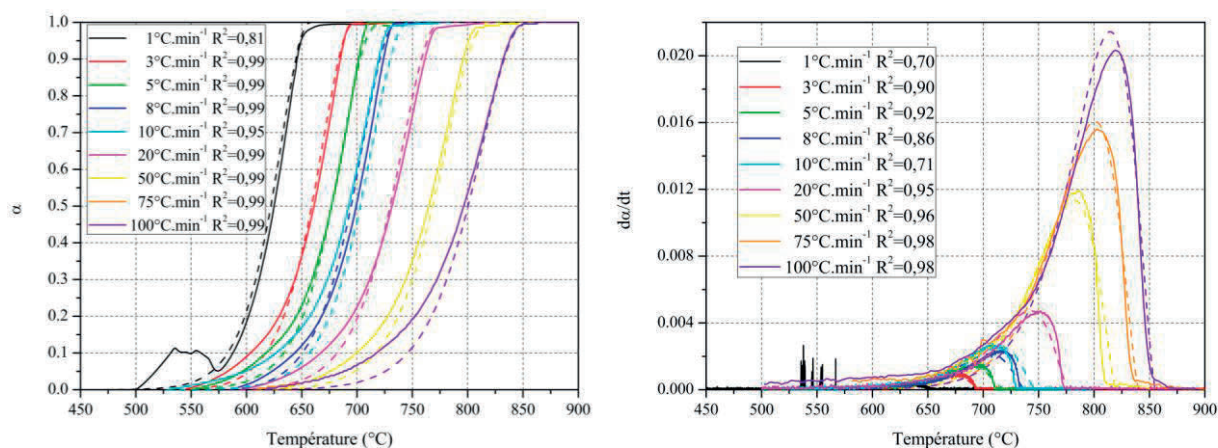


Figure III-40 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions $d\alpha/dt$ en fonction de la température. Analyse de la décarbonatation de la calcite. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{9,53E+7, 192800, \alpha^{0,3}(1-\alpha)^{0,6184}\}$.

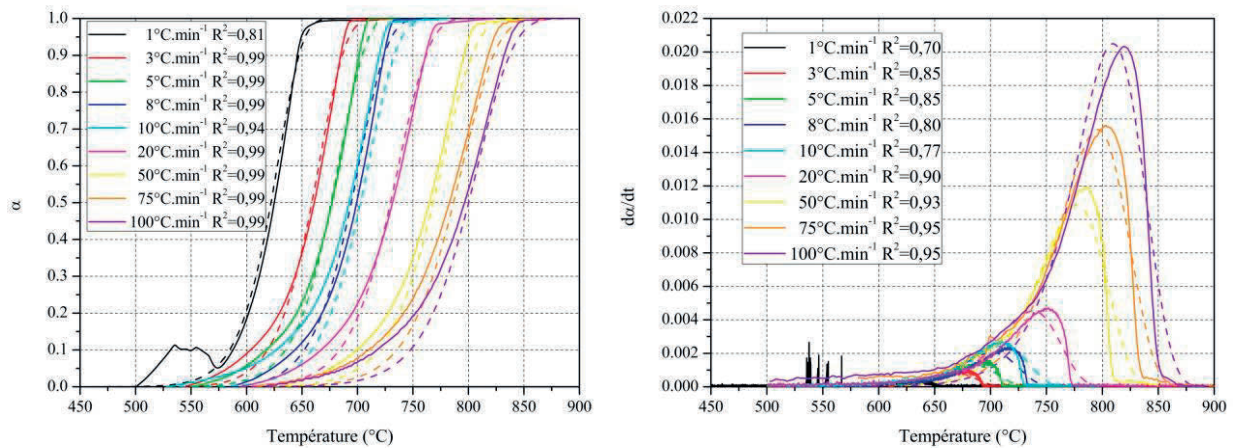


Figure III-41 : Evolution de l'avancement α des réactions et de la vitesse d'avancement des réactions da/dt en fonction de la température. Analyse de la décarbonatation de la calcite. Comparaison des résultats expérimentaux (trait plein) et de modélisation (trait pointillé) avec les triplets cinétiques $\{1,7E+8, 192884, (1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{0,3592}\}$.

III.3 Conclusion

Une caractérisation des principales propriétés microstructurales de l'hémihydrate de départ et du plâtre pris préparé ($E/P = 0,65$) a été mise en œuvre par des techniques variées. Les propriétés thermiques du plâtre ont été étudiées en particulier. Nous nous sommes notamment attachés à l'identification des cinétiques de conversion chimique. Ces dernières pouvant être utilisées pour décrire le comportement du matériau à l'échelle microscopique. La Figure III-42 présente les changements de phases identifiés pour le plâtre pris étudié, ainsi que leur plage de températures effective et la cinétique qui leur est associée.

Pour chaque grandeur caractéristique mesurable, P , une mesure est réalisable facilement avant, P_{avant} , et après, $P_{\text{après}}$, changement de phases. Sur les intervalles réactionnels, ces grandeurs ne sont pas toujours mesurables mais elles peuvent être estimées en utilisant la cinétique de conversion établie. En effet, celle-ci permet de calculer une valeur moyenne, P_{moy} , via la loi d'homogénéisation (III-80) [51].

$$P_{\text{moy}} = \alpha P_{\text{après}} + (1 - \alpha) P_{\text{avant}} \quad (\text{III-80})$$

Les grandeurs caractéristiques du plâtre pris mesurées à la micro-échelle sont présentées dans le Tableau III-8, sur les plages de températures concernées et peuvent donc être estimées sur la gamme 25-970°C. L'évolution de l'enthalpie réactionnelle, propre aux changements de phases, est quant à elle décrite par le taux d'avancement comme le présente l'équation (III-22). Les travaux menés à la micro-échelle ne permettent pas d'identifier l'ensemble des paramètres nécessaires à décrire le comportement du plâtre pris. Ces propriétés (conductivité thermique, porosité, masse volumique, résistance mécanique, perméabilité...) sont caractérisées sur des éprouvettes de plus grandes tailles dans le chapitre

suivant. Par la suite, nous allons au cours de la présentation des résultats nous attacher à démontrer la représentativité de ce modèle simple d'homogénéisation à plus grande échelle.

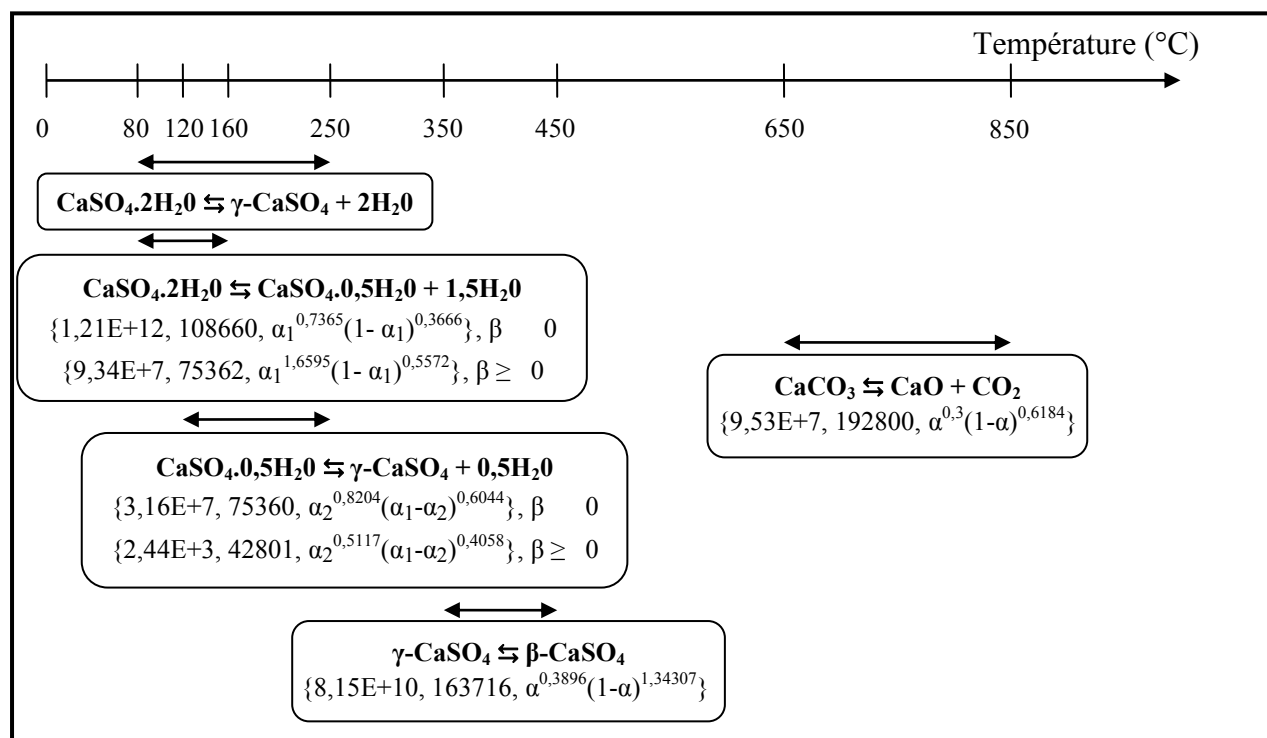


Figure III-42 : Changements de phases et cinétiques chimiques associés pour le plâtre pris étudié en fonction de la température.

Tableau III-8 : Récapitulatif des grandeurs propres au plâtre pris déterminées à la micro-échelle. Les cellules grisées représentent les intervalles de températures associés à un changement de phases.

Température (°C)	20-80	80-250	250-350	350-450	450-650	650-850	>850
ΔM (%)	100		81,3		81		78,5
C_p (J.K ⁻¹ .g ⁻¹)	1,24		0,0010 T 0,44 1		0,00 7 T 1,1 0 6		
ΔH (J.g ⁻¹)		-574		20,5			

Chapitre IV Comportement du plâtre pris à échelles intermédiaires

Le moteur de cette quatrième partie est d'étudier la représentativité du comportement thermochimique décrit à la micro-échelle à des échelles représentatives du matériau (échelle mésoscopique) allant jusqu'à un produit manufacturé ou un élément de structure (échelle macroscopique). Celle-ci sera véritablement abordée au chapitre suivant. Dans les modèles proposés au chapitre III, la notion de confinement est abordée sur le plan énergétique au travers de l'énergie d'activation. Cependant, à la taille d'un poreux représentatif, ces modèles sont-ils suffisants ?

Même si en présence d'un matériau homogène, assez perméable, cette application est limitante, on distingue dans ce chapitre un aspect méthodologique qui au-delà des matériaux à base de sulfate de calcium doit pouvoir être repris. Les effets d'échelles dans le cas de matériaux à base de gypse sont abordés en introduisant des échantillons cylindriques de 8 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur sollicités en conditions isothermes et de façon quasi-isotrope. De par les dimensions retenues et l'organisation cristalline, le retrait-gonflement n'est pas empêché et le matériau est quasi-exempt de fissures. Par ailleurs ce choix de dimensions limite la mise en place de gradient structural et de composition après sollicitation thermique. Enfin, ce choix offre la possibilité d'une large identification d'indicateurs d'endommagement dans une logique thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique (THCSM).

Un complément à cette investigation est donné *via* un aspect géométrie et la seconde échelle introduite apparaît avec des échantillons sphériques de 40 mm de diamètre. La chauffe imposée sur le rayon extérieur est isotrope et isotherme.

Ces travaux menés à deux échelles dimensionnelles permettent de fiabiliser une technique de caractérisation thermogravimétrique. Enfin, même si nos travaux focalisent sur un rapport E/P unique, l'influence de ce rapport est abordée par différents travaux réalisés sur des éprouvettes traditionnelles parallélépipédiques $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. L'influence du comportement thermochimique et microstructural est testée vis-à-vis de la perte de masse, de la porosité, de la masse volumique, de la dilatométrie, de la résistance limite à la compression, de la résistance limite à la traction et du module d'Young lorsqu'il peut être identifié correctement.

IV.1 Etude du comportement dilatométrique du plâtre à la méso-échelle

Un système de suivi discontinu des variations dimensionnelles a été développé, permettant de coupler le suivi de la masse, des déformations volumiques, de la densité, de la porosité, de la résistance mécanique et du module d'Young en fonction de la température.

Pour cela, des cylindres de hauteur moyenne, $h = 10$ mm, et de diamètre moyen, $\varnothing = 8$ mm, sont utilisés. Les échantillons sont étudiés par série de cinq dont un est instrumenté d'un thermocouple afin de déterminer la température représentative du matériau.

Les échantillons sont mesurés et pesés avant d'être introduits dans le four préalablement chauffé à la température, T , choisie. La durée du traitement thermique a été fixée à 1 heure ce qui permet comme on peut le voir sur la Figure IV-1 d'atteindre une stabilisation thermique au cœur des échantillons.

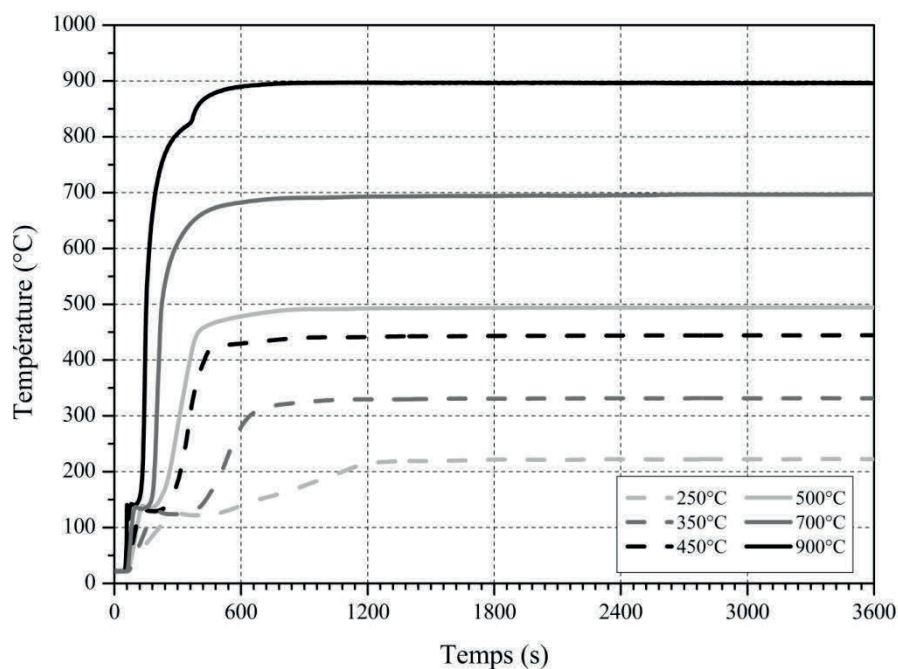


Figure IV-1 : Suivi thermique au cœur d'échantillons cylindriques de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm, $h = 10$ mm) soumis à une chauffe isotherme d'une durée d'une heure.

IV.1.1 Masse

La variation massique des échantillons à la sortie du four et après refroidissement en fonction de la température est représentée sur la Figure IV-2.

Pour les mesures réalisées à la sortie du four, on observe une perte de masse de 18,5 % entre 100 et 150°C, due à la déshydratation du gypse, suivie d'une stabilisation massique, puis d'une seconde perte de masse de 7 %, entre 500 et 650°C, attribuée à la décarbonatation de la calcite. Enfin, le signal de masse se stabilise à nouveau. Pour l'ensemble des résultats, la perte de masse en condition isotherme pour une durée d'une heure est comparable à celle obtenue pour des analyses thermogravimétriques sur poudre réalisées avec une rampe de chauffe comprise entre 0,5 et 3°C.min⁻¹. On peut apparenter l'ensemble des tests isothermes à une analyse thermogravimétrique sur poudre réalisée avec une rampe de chauffe de 1°C.min⁻¹. On note tout de même des aléas de mesures dans la gamme de températures allant de 100 à 150°C. En effet, nous nous trouvons ici dans la gamme de températures de déshydratation du

gypse conduisant aux transformations en hémihydrate puis en anhydrite III. Ces réactions étant très sensibles aux conditions expérimentales, le fait de laisser une minute de plus un échantillon ou d'attendre entre la sortie du four et la pesée peut jouer sur la prise ou la perte de masse.

L'étude réalisée après refroidissement présente, comme à chaud, une perte de masse entre 100 et 150°C mais de 14,2 % seulement. La perte de masse conserve cette valeur jusqu'à une température de 75°C puis celle-ci décroît jusqu'à 400°C où elle atteint comme précédemment une valeur de 19 %. Au-delà de cette température, le comportement est identique à celui observé à chaud.

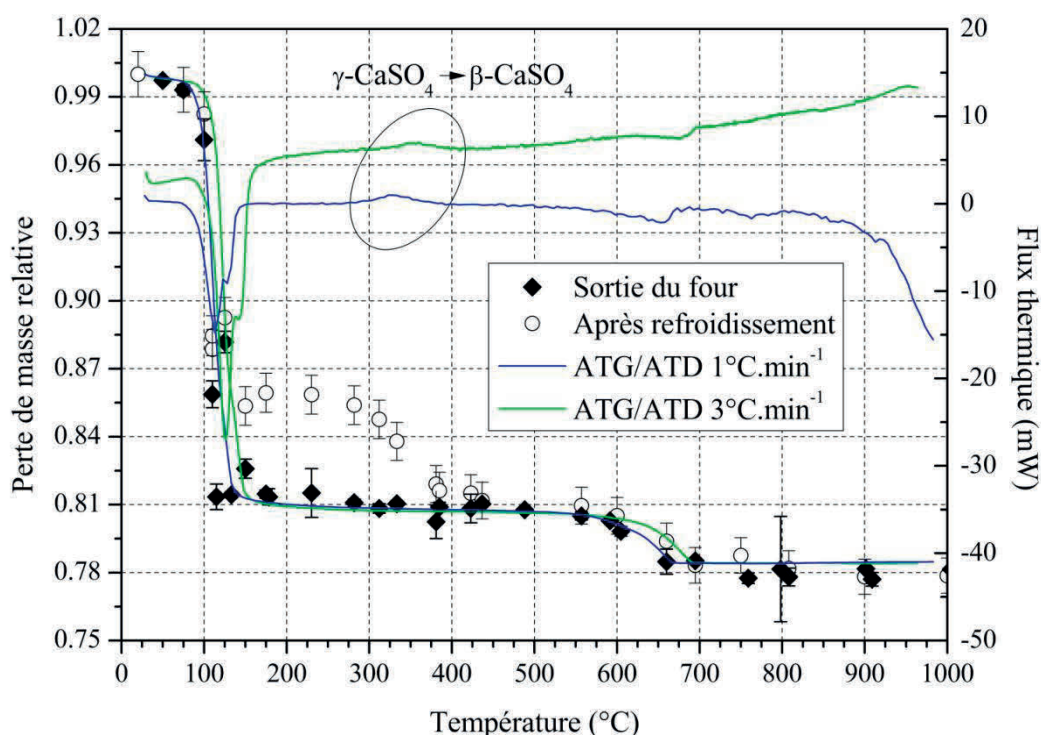


Figure IV-2 : Evolution relative de la perte de masse de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm, $h = 10$ mm) soumis de manière isotrope à une condition isotherme de température fixée.

L'ensemble de ces mesures illustre le phénomène de reprise de masse attribué à la réhydratation de l'anhydrite III en hémihydrate.

En effet, si l'on compare les pertes de masse sur la plage de températures 100 – 150°C, on remarque que celles observées à froid sont toujours moins importantes que celles à chaud. De plus, le palier à 85,8 % entre 150 et 275°C représente 76,7 % de la perte de masse globale due au départ des molécules d'eau, ce qui est très proche de la valeur de 75 % qui est la valeur théorique lorsque nous sommes en présence d'hémihydrate uniquement. Cet écart étant en grande partie dû à la non considération de l'eau adsorbée. Cette reprise a pu être caractérisée sur poudre (Figure IV-3 et Figure IV-4), pour des programmes à rampe de chauffe constante ayant comme température maximale 250, 500 et 980°C. Le comportement pendant le

refroidissement est identique pour 500 et 980°C. Aucun changement de phases n'a lieu, cependant une reprise de masse de 1 à % est observée, ce qui est due à l'adsorption d'eau, détails (c) et (d) sur la Figure IV-4. Pour la température de 250°C, le comportement est différent. On observe une reprise de masse en deux étapes, une première exothermique qui est due à la transformation de l'anhydrite III en hémihydrate, détail (b) sur la Figure IV-4, qui est comprise en 4 et 5 % (ce qui correspond à une reprise entre 21 et 26 % par rapport à la perte de masse de l'eau du gypse). Puis une seconde reprise en masse de % comme précédemment due à l'adsorption d'eau, détail (a) sur la Figure IV-4. La reprise en masse est liée à la réhydratation de l'anhydrite III en hémihydrate qui a lieu à température ambiante par l'absorption de molécules d'eau de l'air environnant. De par la proximité de structures cristallographiques (cf chapitre I), l'anhydrite III se réhydrate facilement en hémihydrate en présence d'eau. Ce qui n'est pas le cas pour la transformation hémihydrate-gypse car elle nécessite plus d'énergie. L'ensemble du signal de reprise est donc dû à la réhydratation de l'anhydrite III en hémihydrate principalement.

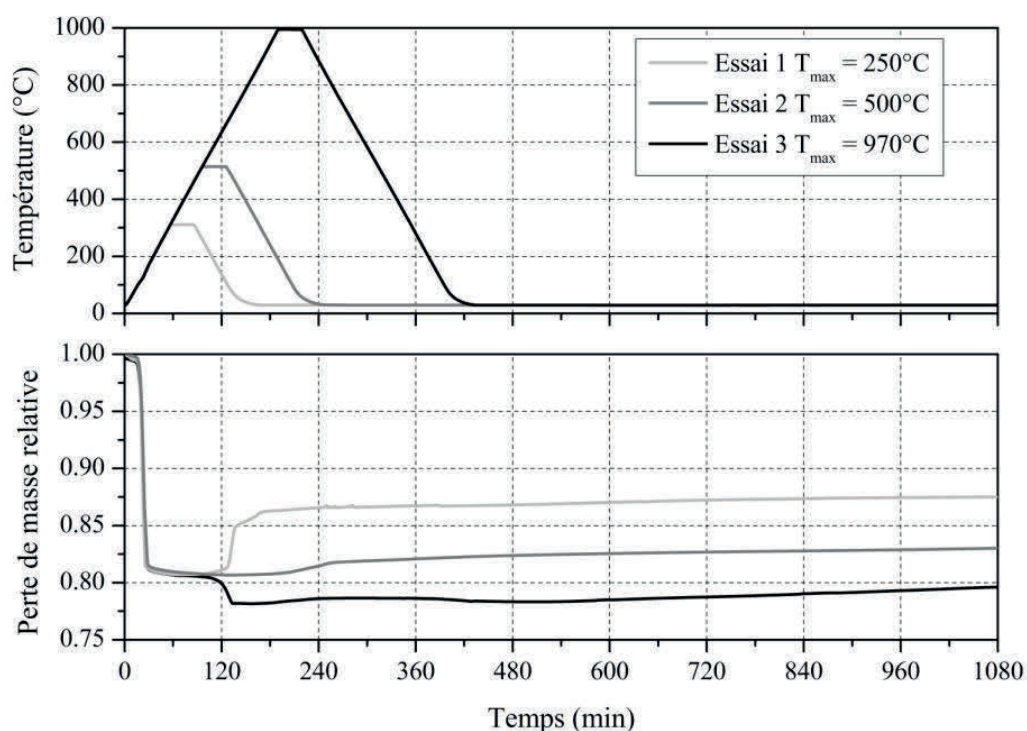


Figure IV-3 : Suivi thermique et massique de plâtre pris sous forme de poudre sous flux d'air humide par ATD / ATG, pour différents programmes thermiques.

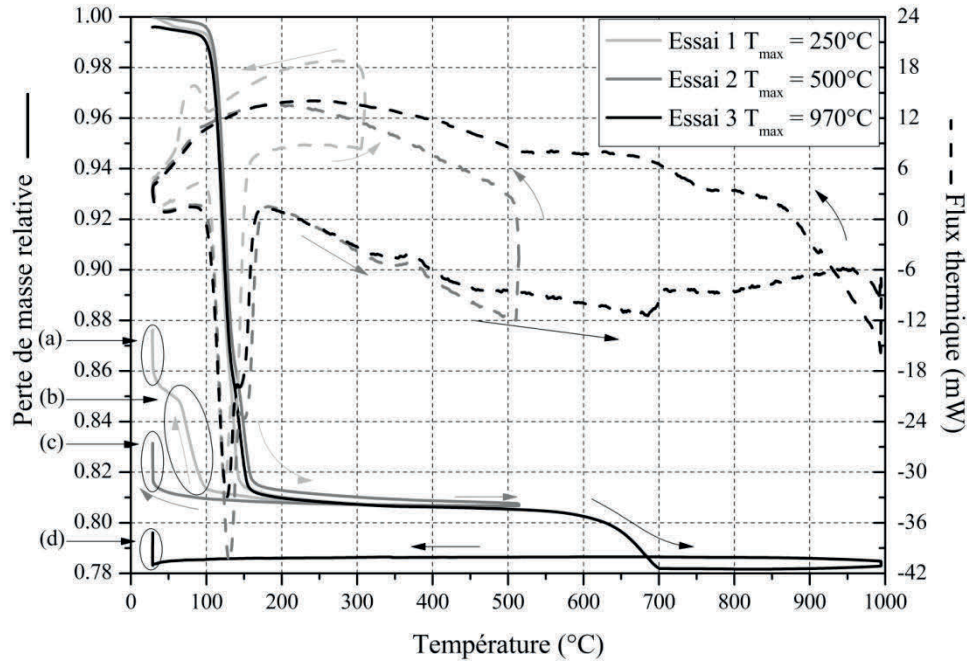


Figure IV-4 : Evolution de la masse et du flux thermique avec la température pour les différents programmes thermiques présentés sur la Figure IV-3.

De par ce fait, la diminution de la reprise entre 300 et 400°C est directement représentative de la quantité d'anhydrite III présente à chaud. En effet, dans cette plage de températures, la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II a lieu comme on peut l'observer sur les courbes de flux thermiques d'ATD (Figure IV-2), diminuant ainsi la proportion d'anhydrite III et par conséquent la reprise en masse. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé l'avancement réactionnel du changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II *via* le signal de flux thermique à la micro-échelle à l'aide de l'équation (IV-1). L'évolution de la masse moyenne, Δm_{moy} , entre 250 et 450°C est alors calculée en utilisant la loi d'homogénéisation (IV-2). Les pertes de masse avant et après transformation, Δm_{avant} et $\Delta m_{\text{après}}$, sont les valeurs expérimentales, soit 85,8 % et 81 % respectivement. La masse calculée sur cet intervalle est confrontée aux mesures expérimentales sur la Figure IV-5. La cohérence entre les résultats confirme que le signal de masse obtenue à froid est représentatif de la cinétique de conversion de l'anhydrite III en anhydrite II.

$$\alpha \frac{1}{\int_{t_i}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt} \int_{t_i}^t \frac{dH}{dt} dt - \frac{1}{H_{t_i}} \int_{t_i}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt \quad (\text{IV-1})$$

Avec, t_i , l'instant où débute la réaction,

t_f , l'instant où se termine la réaction,

$\frac{dH}{dt}$, la variation de flux thermique au cours du temps.

$$m_{\text{moy}} = m_{\text{avant}} (1 - \alpha) + m_{\text{après}} \alpha \quad (\text{IV-2})$$

Avec Δm_{avant} , la perte de masse effective avant le changement de phases,
 $\Delta m_{\text{après}}$, la perte de masse effective après le changement de phases.

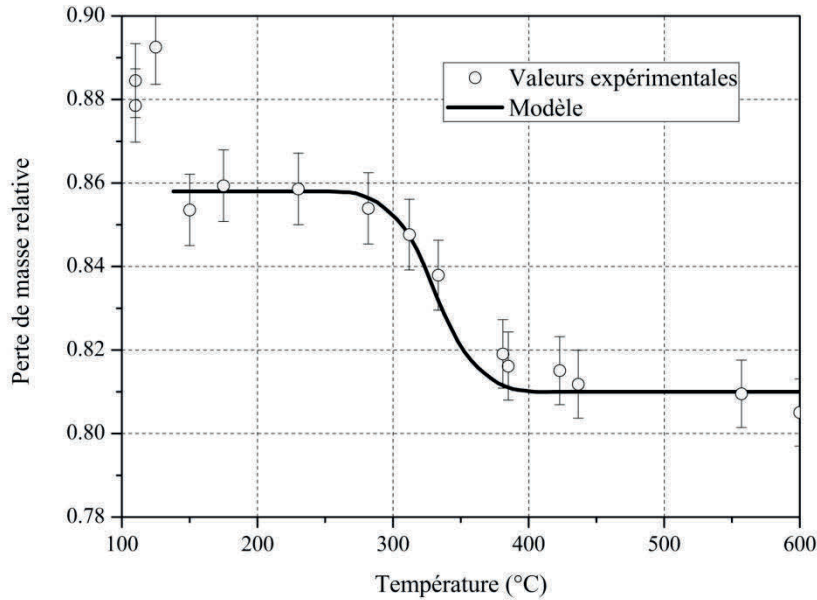


Figure IV-5 : Modélisation de la reprise en masse pour les échantillons froids en utilisant la loi d'homogénéisation (IV-2) et l'avancement réactionnel déterminé à partir du signal de flux thermique des analyses à la micro-échelle à la vitesse de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Affiner le protocole est ici important car les essais à la méso-échelle doivent être représentatifs du milieu poreux étudié. Les protocoles mis en œuvre doivent en outre permettre la caractérisation et le comportement de ce milieu poreux.

IV.1.2 Dilatométrie

Le suivi dilatométrique en température a principalement été réalisé par mesure du diamètre des échantillons. Un certain nombre de mesures a pu être réalisé en suivant la hauteur et le diamètre. Ceci nécessite un aplanissement des faces afin de s'assurer de leur parallélisme.

D'après les premiers résultats présentés sur la Figure IV-6, on peut raisonnablement considérer que la dilatation est isotrope même si des erreurs systématiques sont à noter pour les faibles niveaux de chauffe correspondant à de faibles variations dimensionnelles. Ce qui justifie d'étudier les variations dimensionnelles en ne suivant qu'une seule dimension : le diamètre des échantillons.

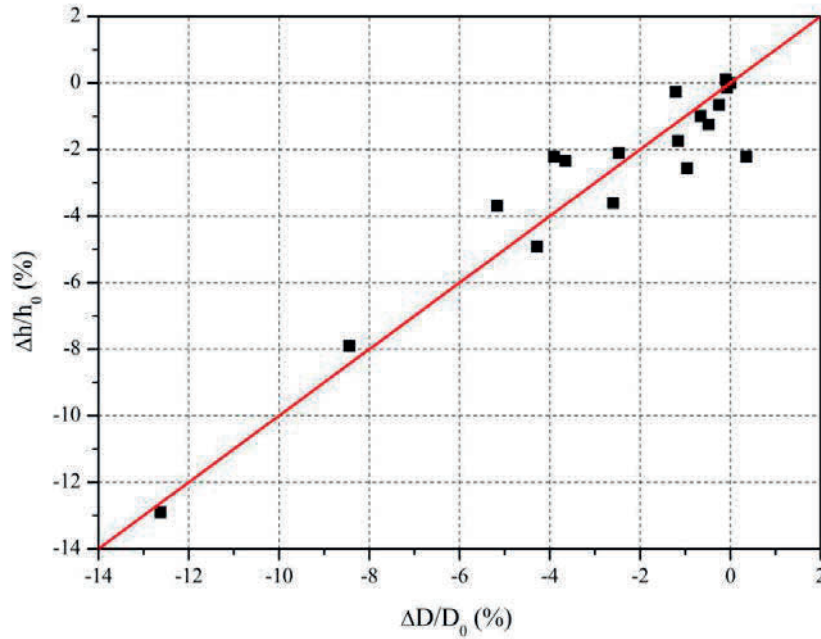


Figure IV-6 : Déformations de la hauteur en fonction des déformations du diamètre pour des cylindres de plâtre pris de 8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur soumis à une chauffe quasi-isotrope et isotherme pendant une heure.

Les résultats obtenus en ne tenant compte que des variations dimensionnelles du diamètre sont présentés sur la Figure IV-7. Des variations dimensionnelles significatives sont observées malgré une certaine dispersion des mesures au sein d'une même série. Ces écarts sont dus aux incertitudes de mesures, qui sont d'autant plus grandes que le temps entre la sortie du four et la mesure est important.

Une dilatation thermique a lieu entre 0 et 100°C, celle-ci correspond à la dilatation du gypse. Elle est suivie d'un retrait entre 100 et 150°C qui s'apparente à la transformation du gypse en hémihydrate puis anhydrite III. Aucune variation dimensionnelle n'est ensuite observée avant 250°C. Le matériau se contracte de manière importante entre 250 et 500°C. Ce phénomène est lié à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II. A partir de 650°C, le matériau présente une contraction volumique qui ne cesse de croître.

Le suivi dimensionnel du diamètre a également été réalisé à froid. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-7. Ces résultats ne laissent pas paraître de différences notables entre les mesures réalisées à chaud et à froid.

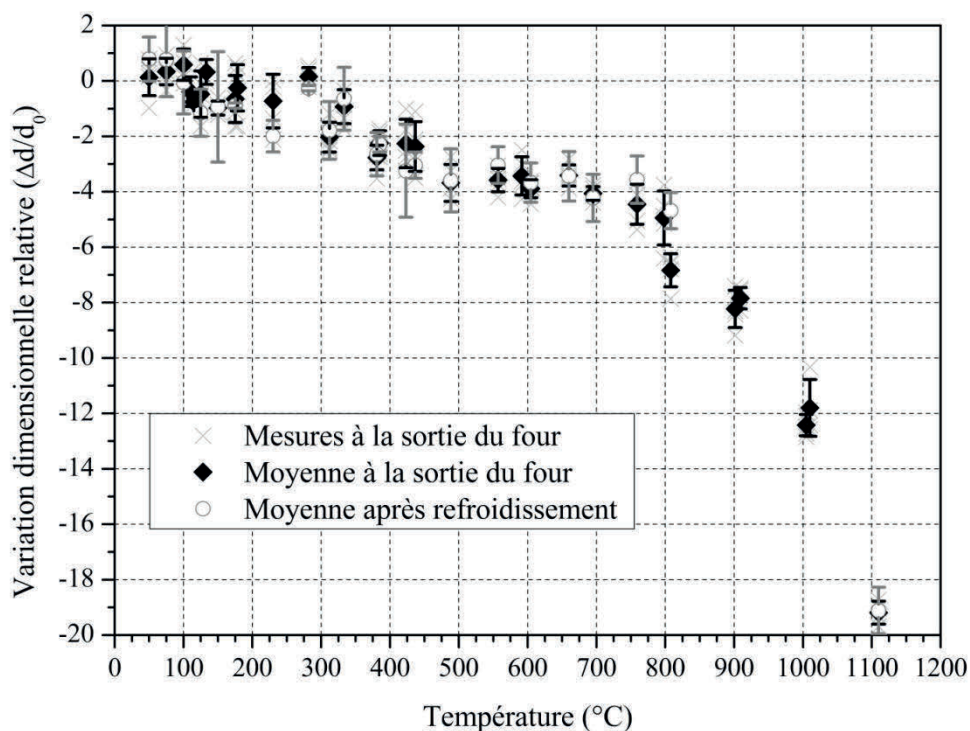


Figure IV-7 : Variations dimensionnelles du diamètre de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$) soumis à une condition de température isotherme et quasi-isotrope pendant une durée de 1 heure.

Les résultats obtenus à chaud sont comparés aux résultats d'analyses thermomécaniques (TMA) rapportés dans la littérature (Figure IV-8). Ces études ont été réalisées sur des composés à base de plâtre pris, souvent formulés industriellement, de dimensions comparables. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, malgré la diversité des compositions, les comportements observés par TMA sont comparables bien que fortement dépendants de la rampe de chauffe imposée et ce jusqu'à des températures de 400 $^{\circ}\text{C}$. A de plus hautes températures, le comportement n'est plus uniquement gouverné par celui du gypse. Les mesures réalisées de manière discontinue sont en adéquation avec ces résultats. Nos résultats s'apparentant à une rampe de chauffe de 1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, l'ensemble des phénomènes apparait donc à des températures inférieures à celle des mesures TMA. On peut noter une dilatation thermique initiale légèrement plus élevée, pour la présente étude, dans cette gamme de températures, le coefficient de dilatation thermique obtenu par Féjéan [39] est de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

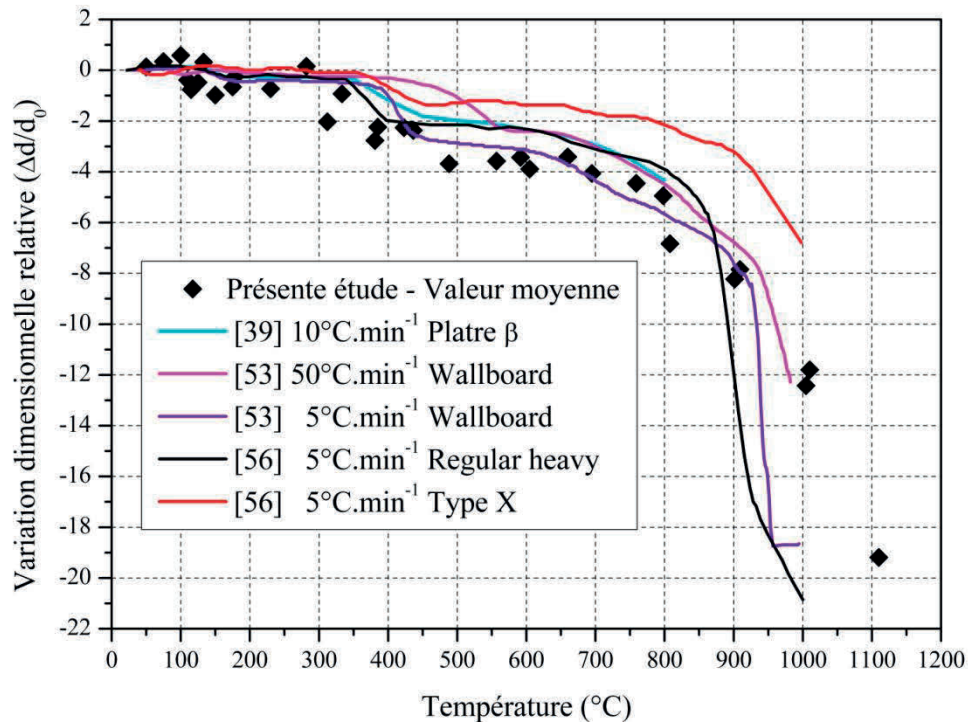


Figure IV-8 : Comparaison d'essais dilatométriques réalisés sur des matériaux à base de gypse à différentes rampes de chauffe avec un essai de suivi dilatométrique discontinu par palier isotherme de 1 heure.

IV.1.3 Masse volumique

Le suivi de la masse volumique est réalisé à la sortie du four et après refroidissement des échantillons. A chaud, les masses volumiques sont calculées d'après les dimensions géométriques alors que les mesures à froid sont obtenues par saturation à l'éthanol et pesée solvostatique.

A chaud, la masse volumique est tout d'abord stable avec une valeur de $1085 \pm 20 \text{ kg.m}^{-3}$. Puis, elle décroît de 50 à 150°C pour atteindre une valeur de $919 \pm 14 \text{ kg.m}^{-3}$. La masse volumique se stabilise jusqu'à une température de 50°C et augmente ensuite jusqu'à 450°C. La valeur alors atteinte est de $\pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$ et ce jusqu'à une température de 800°C. La masse volumique ne cesse alors d'augmenter avec la température et atteint une valeur de 1290 kg.m^{-3} à 1000°C.

A froid, la masse volumique initiale est de $1150 \pm 25 \text{ kg.m}^{-3}$. Celle-ci décroît comme précédemment jusqu'à une température de 150°C pour atteindre une valeur de $1013 \pm 7 \text{ kg.m}^{-3}$. On peut discerner une faible augmentation de la masse volumique entre 350 et 400°C atteignant une valeur de $1025 \pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$. La masse volumique est alors stable jusqu'à 800°C. A de plus hautes températures, elle ne cesse d'augmenter avec la température et atteint une valeur de 1670 kg.m^{-3} pour une température de 1100°C.

La différence entre les mesures à chaud et à froid ont plusieurs origines. Dans un premier temps, les mesures ne sont pas réalisées avec des techniques similaires ce qui induit des écarts de mesure comme nous avons pu le voir dans le chapitre III. Ensuite, la période de refroidissement induit certaines variations dans le système, comme notamment la reprise de masse entre 100 et 400°C. Cette reprise en masse génère une augmentation de la masse volumique dans cette gamme de températures. Les phénomènes ainsi obtenus par les différentes méthodes de mesures est représentative des phénomènes réels entrant en jeu.

Les décroissances de masse volumique observées entre 50 et 150°C sont dues à la déshydratation du gypse. Les augmentations apparaissant entre 350 et 450°C sont quant à elles liées à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II.

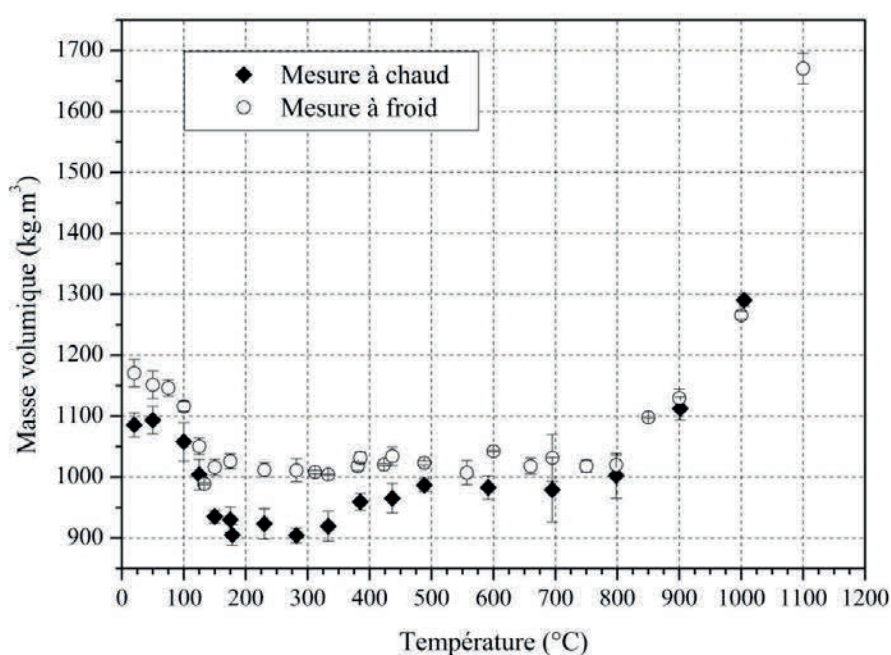


Figure IV-9 : Evolution de la masse volumique de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm et $h = 10$ mm) après avoir été chauffés pendant une heure en condition quasi-isotrope et isotherme. Les valeurs à chaud sont obtenues par le dimensionnement des échantillons. Les valeurs à froid sont calculées après saturation à l'éthanol.

IV.1.4 Porosité

En condition isotherme, l'évolution de la porosité moyenne en fonction de la température atteinte par le matériau est présentée sur la Figure IV-10. La porosité à température ambiante est de $0,512 \pm 0,007$, ce qui est comparable aux résultats obtenus pour un taux de gâchage de 0,65 sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ (cf paragraphe IV.3.2) et confirme la qualité de la formulation. Celle-ci augmente faiblement jusqu'à 100°C puis de façon plus marquée entre 100 et 150°C. Cette évolution est due à la déshydratation du gypse. En effet, le système subit une faible contraction thermique tout en se déshydratant. Cette perte d'eau

explique l'augmentation de la porosité. Entre 150 et 350°C, la porosité se stabilise autour de 0,615. Le système est alors en présence d'hémihydrate ou d'anhydrite III ou du mélange de ces deux phases. Celles-ci cristallisant dans deux systèmes similaires, il n'y a pas de variation volumique des cristaux. A partir de 75°C, la porosité augmente jusqu'à une température de 425°C où elle se maintient à une valeur de 0,64. Cette augmentation peut être corrélée au changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II. L'analyse de la porosité en fonction de la température permet de suivre les changements de phases successifs du sulfate de calcium.

Une faible augmentation peut-être notée entre 600 et 750°C avant une diminution continue de la porosité jusqu'à une valeur de 0,445 qui est ici la limite expérimentale atteinte à 1110°C.

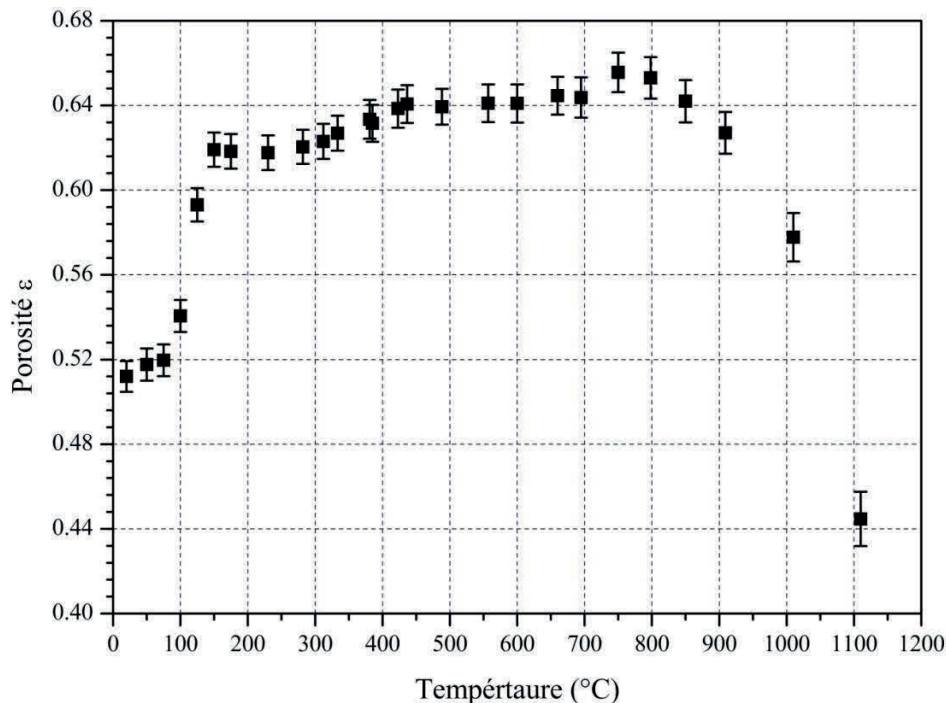


Figure IV-10 : Evolution de la porosité de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm et $h = 10$ mm) soumis à une condition température isotherme et quasi-isotrope.

IV.1.5 Contrainte limite à la rupture

La résistance mécanique résiduelle de cylindres de plâtre pris est mesurée par essai de compression. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-11 en fonction de la température à cœur. Bien qu'un comportement global se dégage de ces résultats, on peut souligner la présence de disparité imputable à la technique expérimentale qui est très sensible à la qualité d'échantillonnage.

A température ambiante, les différents travaux réalisés présentent la porosité comme étant le paramètre structurale le plus influent sur les propriétés mécaniques. Les résultats sont donc représentés en fonction de la porosité sur la Figure IV-12. A température ambiante et pour une porosité de 0,512 la contrainte limite à la rupture en compression mesurée est de 9,1 MPa. Cette valeur est comparable à celle de la littérature et celle mesurée sur les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, voir complément au paragraphe IV.3.3.

La contrainte limite à la rupture diminue entre 75 et 1 0°C jusqu'à atteindre un palier à 2,1 MPa. Ce comportement est semblable à celui observée dans les travaux de Rahmanian [53] jusqu'à une température de 1 0°C. La perte des propriétés mécaniques est donc liée à la déshydratation du gypse. De 350 à 450°C, une faible diminution de la contrainte limite à la rupture est observée, elle est liée au changement de phases de l'anhydrite III en anhydrite II. La résistance se stabilise alors puis diminue jusqu'à 0,65 MPa entre 600 et 750°C. Cette dernière a pour origine la décarbonatation de la calcite. A 1100°C, la résistance en compression augmente et atteint une valeur de MPa. Jusqu'à une température de 50°C, l'évolution de la contrainte limite à la rupture est contrôlée par l'évolution de la structure cristallographique.

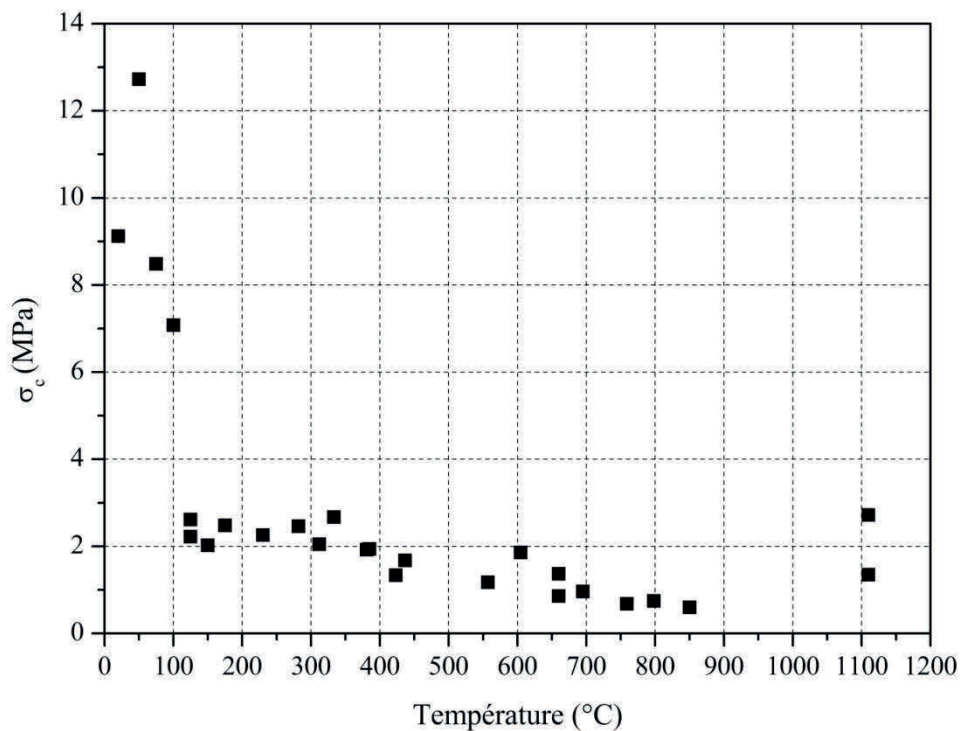


Figure IV-11 : Evolution de la contrainte limite à la rupture résiduelle en compression de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8 \text{ mm}$ et $h = 10 \text{ mm}$) soumis à une condition température isotherme et quasi-isotrope.

L'évolution de la résistance à la rupture en fonction de la porosité présente deux comportements distincts. Pour une porosité comprise entre 0,51 et 0,65, la contrainte limite à

la rupture décroît linéairement avec l'augmentation de la porosité. Cette décroissance est celle observée avec la température. Dans un second temps, la porosité évolue de 0,65 à 0,45, mais l'absence de données expérimentales ne permet pas d'établir la loi comportementale.

Ces résultats mettent en évidence la dépendance de la résistance en compression à la microstructure et viennent confirmer les hypothèses du chapitre III.

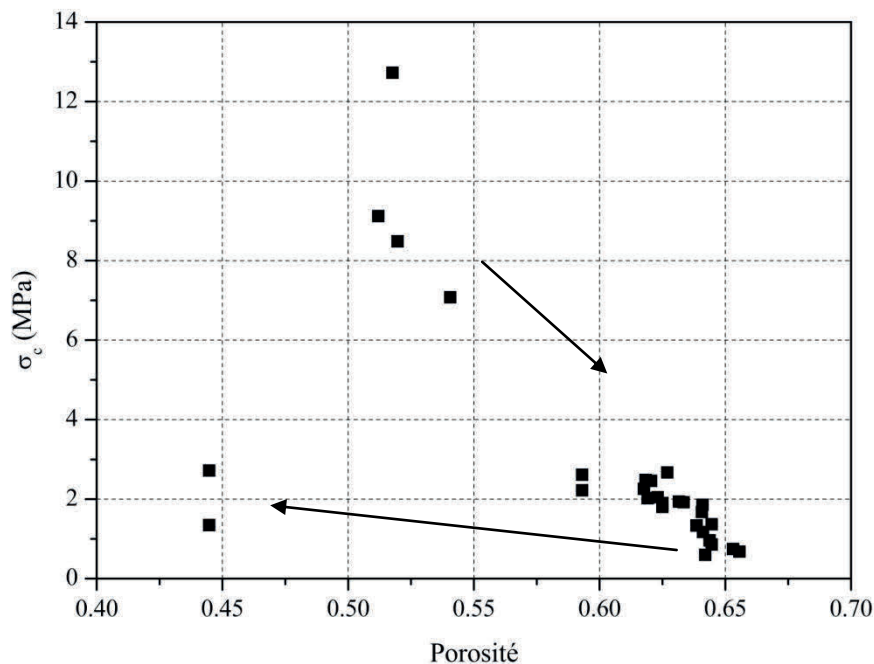


Figure IV-12 : Evolution de la contrainte limite à la rupture résiduelle en compression de cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm et $h = 10$ mm) soumis à une condition température isotherme et quasi-isotrope en fonction de la porosité. Les flèches indiquent l'évolution thermique de ces paramètres.

IV.1.6 Conclusion

Le gypse lorsqu'il est soumis à une élévation de température se dilate générant ainsi une augmentation de la porosité et une diminution de la masse volumique.

En se déshydratant, le gypse se contracte, tout en laissant des cavités poreuses dues au départ de molécules d'eau. Nous sommes donc en présence d'un système présentant une augmentation de la porosité et une diminution de la masse volumique et des propriétés mécaniques bien que la structure cristalline en présence soit plus dense. Le phénomène prépondérant est le départ de molécules d'eau, il n'y a pas de réarrangement structural des cristaux.

L'augmentation de la porosité entre 50 et 75°C s'accompagnant d'un retrait, s'apparente à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II. C'est pourquoi la masse volumique n'évolue pas.

La décarbonatation ne s'accompagne d'aucun changement notable, certainement due à sa faible quantité en présence.

A des températures supérieures à 700°C, la masse de l'échantillon se stabilise. Cependant, bien qu'aucun changement de phases n'ait lieu, on note un retrait important de la structure s'accompagnant d'une diminution de la porosité et d'une augmentation de la masse volumique. Ces phénomènes indépendants des changements de phases du matériau sont responsables de l'altération et à terme de la destruction du matériau. On peut ajouter que le matériau obtenu pour des conditions de températures comprises entre 900°C et 1000°C devient friable et se désagrège alors que chauffé à plus haute température, celui-ci se densifie (1700 kg.m⁻³), ce qui explique la faible augmentation des propriétés mécaniques.

En corrélant l'ensemble de ces résultats il apparaît distinctement que les mécanismes de structuration sont directement liés à la température du matériau et à l'historique thermique de l'échantillon. Pour des températures inférieures à 600°C, ils sont entièrement gouvernés par les cinétiques de conversion chimiques comme l'illustrent les Figure IV-13, Figure IV-14 et Figure IV-15. L'évolution de la masse volumique, ρ_{moy} , de la porosité, ε_{moy} , de la contrainte limite à la rupture, σ_{Cmoy} , et probablement du module d'Young, E, même si nous ne sommes pas parvenus à établir de données fiables à cette échelle, sont décrites en utilisant les lois d'homogénéisation (IV-3), (IV-4), et (IV-5) respectivement. Pour chaque intervalle réactionnel, les avancements sont calculés à partir du signal thermogravimétrique et du signal de flux thermique d'une analyse thermique à 1°C.min⁻¹ pour la déshydratation et pour la transition de phases de l'anhydrite III en anhydrite II respectivement. Les grandeurs sont supposées constantes en dehors de ces intervalles.

Le fait de travailler en condition isotherme pendant une durée d'une heure permet de reconstituer une analyse TMA qui aurait une rampe de chauffe effective de 1°C.min⁻¹.

$$\rho_{\text{moy}} = \rho_{\text{avant}} (1 - \alpha) + \rho_{\text{après}} \alpha \quad (\text{IV-3})$$

Avec ρ_{avant} , la perte de masse effective avant le changement de phases,
 $\rho_{\text{après}}$, la perte de masse effective après le changement de phases.

$$\varepsilon_{\text{moy}} = \varepsilon_{\text{avant}} (1 - \alpha) + \varepsilon_{\text{après}} \alpha \quad (\text{IV-4})$$

Avec $\varepsilon_{\text{avant}}$, la perte de masse effective avant le changement de phases,
 $\varepsilon_{\text{après}}$, la perte de masse effective après le changement de phases.

$$\sigma_{\text{Cmoy}} = \sigma_{\text{Cavant}} (1 - \alpha) + \sigma_{\text{Caprès}} \alpha \quad (\text{IV-5})$$

Avec σ_{Cavant} , la résistance limite à la rupture en compression avant le changement de phases,

$\sigma_{\text{Caprès}}$, la résistance limite à la rupture résiduelle en compression après le changement de phases.

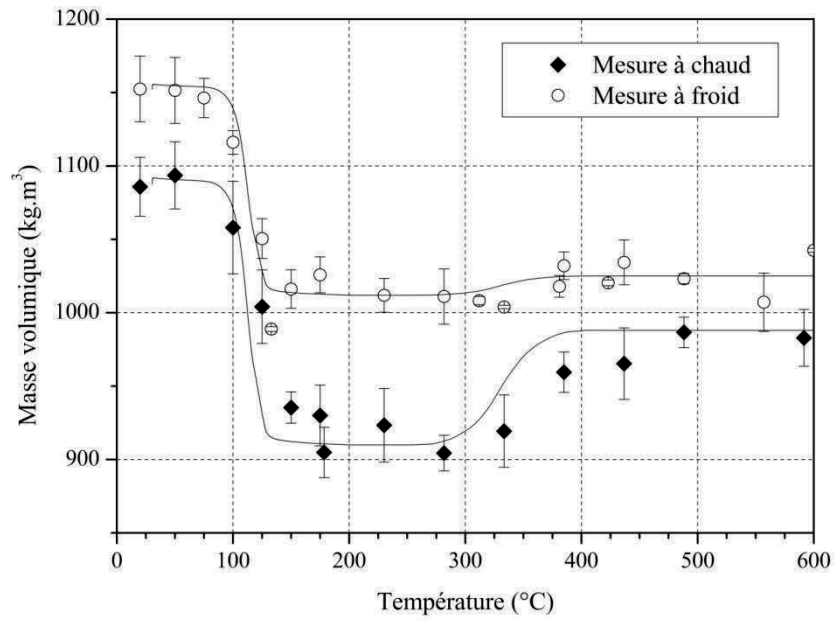


Figure IV-13 : Modélisation de la masse volumique de plâtre pris *via* l'utilisation de la cinétique d'une analyse thermogravimétrique de $1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

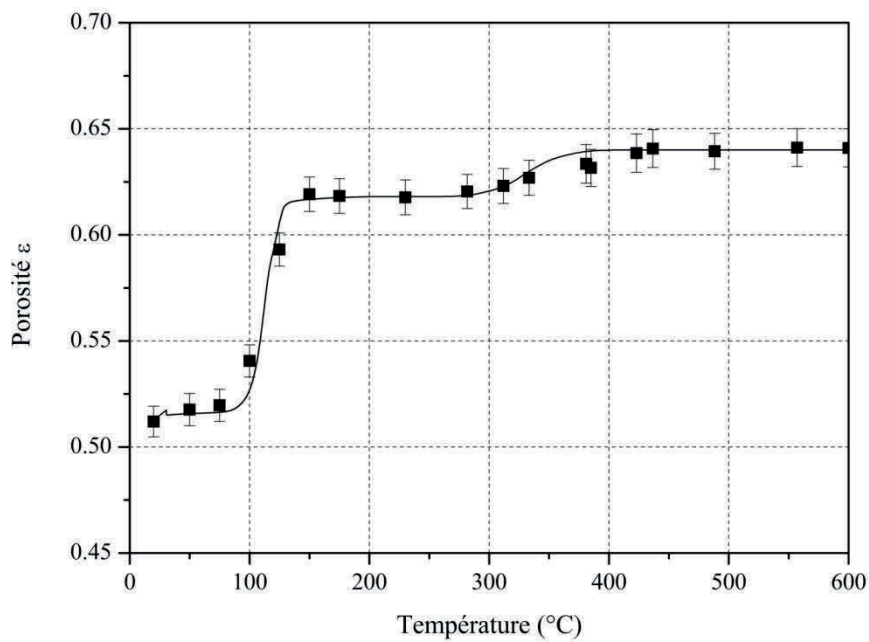


Figure IV-14 : Modélisation de la porosité de plâtre pris *via* l'utilisation de la cinétique d'une analyse thermogravimétrique de $1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

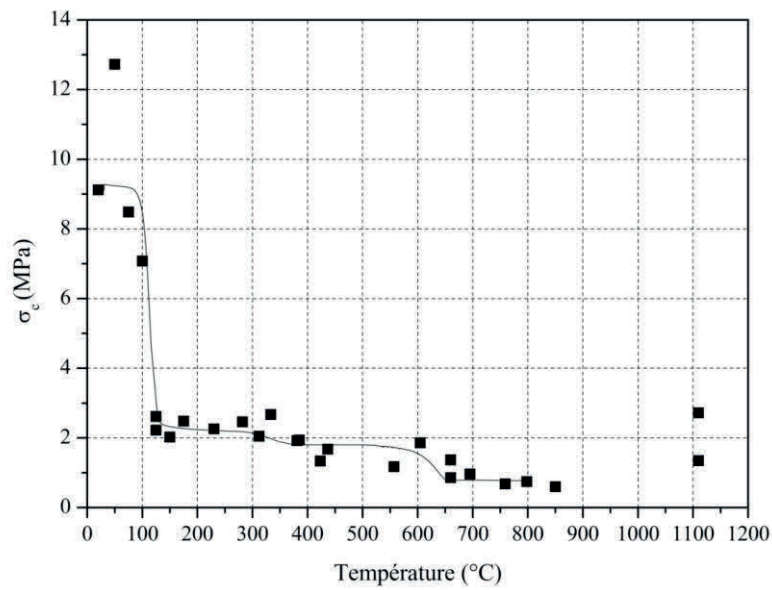


Figure IV-15 : Modélisation de la résistance limite à la rupture en compression de plâtre pris *via* l'utilisation de la cinétique d'une analyse thermogravimétrique de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

La caractérisation mécanique a mis en avant la dépendance de la contrainte limite à la rupture à la microstructure. L'ensemble des grandeurs étudiées peut être représenté en fonction de la porosité (Figure IV-16). Chacune de ces propriétés est liée fonctionnellement à la porosité. Chaque grandeur peut alors être décrite par deux comportements distincts : un premier, comme nous avons pu le voir, lié aux changements cristallographiques et un second à plus hautes températures. De plus, il semble que pour un taux de gâchage imposé cette dépendance est indépendante de la géométrie et de la taille des éprouvettes (Figure IV-16). Ce point sera développé dans la dernière partie de ce chapitre.

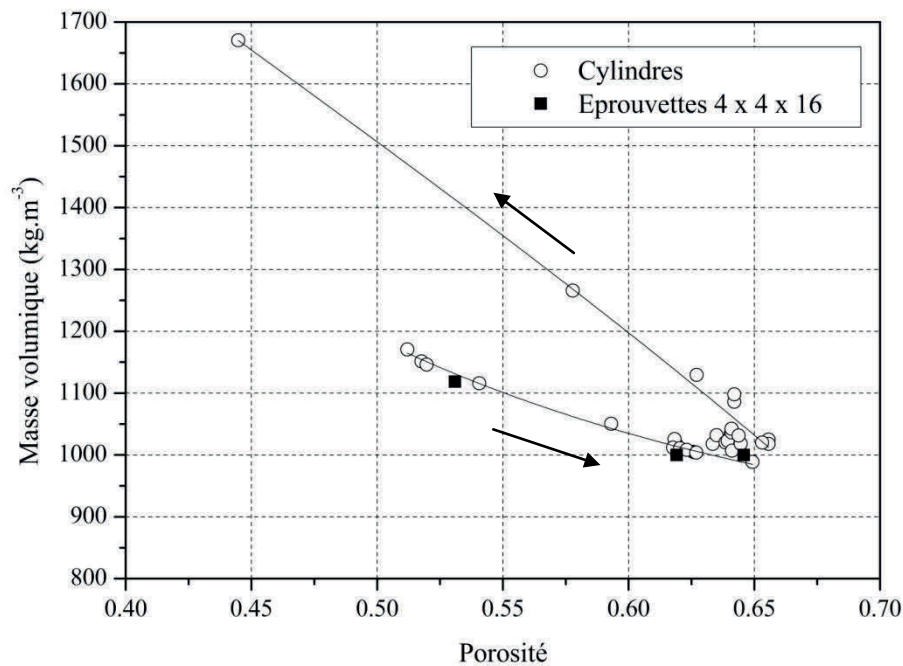


Figure IV-16 : Evolution de la masse volumique en fonction de la porosité sur des cylindres de plâtre pris ($\varnothing = 8$ mm et $h = 10$ mm). Les flèches indiquent l'évolution thermique de ces paramètres.

Afin d'améliorer les mesures de dilatation, le protocole expérimental est en cours d'amélioration. Nous proposons de dimensionner le diamètre moyen par la prise de photographie d'un profil de cylindre, qui sera marqué afin de considérer le même diamètre avant et après sollicitation thermique. Ceci permet en effet de gagner un temps considérable sur la période de mesure et également de diminuer les aléas dus à la lecture. Une autre alternative consiste à recourir à une méthode optique sans sortir l'échantillon du four ou avoir recours à un dilatomètre. Pour ce dernier cas, le compromis à souligner est la petitesse des échantillons utilisés en général et le contrôle de la température du matériau qui s'opère à la périphérie des échantillons et non au-dedans. De plus, le système de suivi dilatométrique discontinu développé, permet de corréler un suivi massique, porosimétrique, mécanique et de la masse volumique. L'ensemble de ces résultats montrent distinctement que les mécanismes de structuration sont directement liés à la température du matériau et à l'historique thermique de celui-ci.

Enfin, les dimensions retenues pour cette partie du projet sont un bon compromis avec le niveau de perméabilité propre du matériau pour ne pas observer d'endommagement par fissurations, par craquelures, avec l'augmentation de la température.

IV.2 Comportement thermogravimétrique du plâtre pris

Un banc de mesure thermogravimétrique à plus grande échelle a été développé. Ce dispositif expérimental permet un suivi massique et thermique simultané. La dimension des échantillons étudiés reste petite devant les dimensions du four ce qui permet d'assurer une condition isotherme sur l'ensemble de la surface des échantillons. Les échantillons étudiés sont de géométries sphériques où le transfert est isotrope. Afin de pouvoir comparer les analyses thermiques à la micro-échelle, à celle réalisées à l'échelle macroscopique, les échantillons sont soumis à une rampe de chauffe constante.

IV.2.1 Etat des sphères

Les sphères avant chargement thermique ont un diamètre moyen de $40,28 \pm 15$ mm. La masse volumique est de 1173 ± 17 kg.m⁻³ et la porosité de $0,503 \pm 0,005$.

Des photographies de sphères avant et après chargement thermique sont présentées sur les Figure IV-17 et Figure IV-18. L'aspect des sphères après refroidissement est dépendant de la condition de température finale. Les sphères chauffées jusqu'à une température comprise entre 850 et 900°C présentent des fissures après refroidissement, contrairement aux sphères chauffées jusqu'à 1000 - 1100°C. Les sphères chauffées à 1100°C présentent également un changement de couleur. On observe que les thermocouples ne sont pas précurseurs de rupture, les fissurations apparaissent préférentiellement dans les zones de contraintes générées durant la prise. C'est la densification du matériau à haute température qui entraîne la fermeture des fissures.

Les paramètres caractéristiques des différents essais réalisés sont présentés dans le Tableau IV-1. La perte de masse relative finale est indépendante de la température finale et de la rampe de chauffe imposée. La contraction volumique, la porosité ainsi que la masse volumique ne sont pas liées à la rampe de chauffe, elles évoluent avec la température finale du matériau. Les mesures obtenues pour une température finale interne sont en adéquation avec celles obtenues sur cylindres.

Tableau IV-1 : Paramètres caractéristiques moyens mesurés à la fin d'essais thermogravimétriques sur sphères ($\varnothing = 40$ mm) pour différentes rampes de chauffe.

Rampe de chauffe (°C.min ⁻¹)	Température à la fin de l'essai (°C)	Perte de masse relative	$\frac{\varnothing}{\varnothing_0}$	Porosité, ε	Masse volumique (kg.m ⁻³)
1	900 – 905	78,18	-7,40	$0,63 \pm 0,02$	1120 ± 17
3	1070 – 1100	78,34	-16,36	$0,49 \pm 0,01$	1586 ± 54
5	1090 – 1115 + 1H à 1100°C	78,22	-19,62	$0,43 \pm 0,02$	1753 ± 50
7	845 - 860	78,21	-5,11	$0,64 \pm 0,01$	1057 ± 25

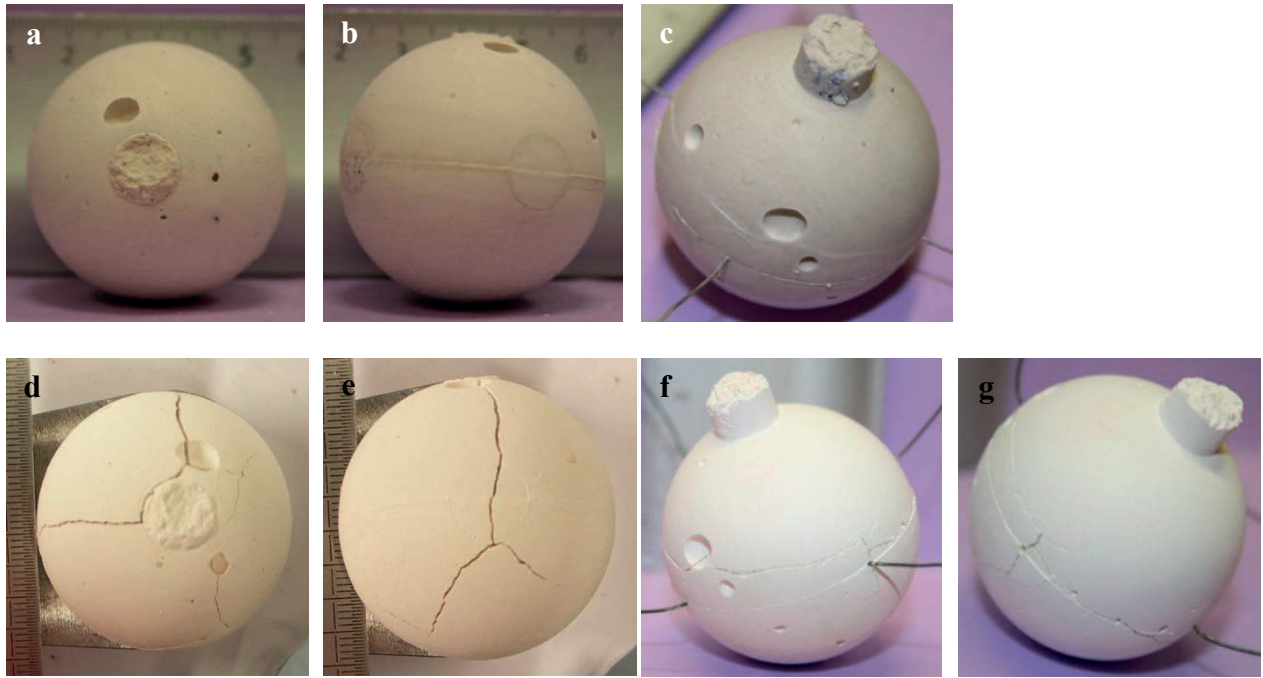


Figure IV-17 : Photographies de sphères non instrumentées et instrumentées avant (a, b, c) et après sollicitation thermique (d, e, f, g) pour une rampe de chauffe de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de 900°C .

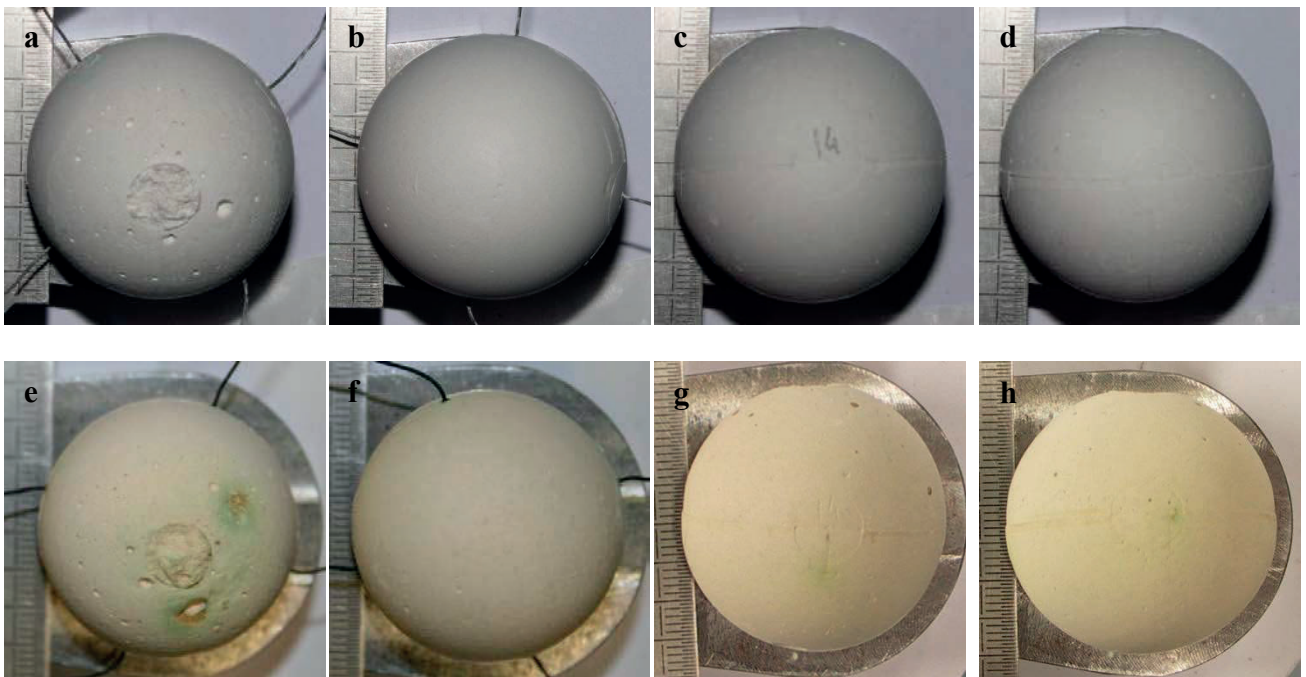


Figure IV-18 : Photographies de sphères non instrumentées et instrumentées avant (a, b, c, d) et après sollicitation thermique (e, f, g, h) pour une rampe de chauffe de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de 1000°C .

IV.2.2 Comportement massique

L'évolution de la masse relative des sphères en fonction du temps est présentée sur la Figure IV-19. Les rampes de chauffe indiquées sont les valeurs effectives calculées et non pas celles imposées. Indépendamment de la rampe de chauffe imposée, on observe deux pertes de masse successives. La première de l'ordre de 1,4 % et la seconde de 0,4 % sont associées à la déshydratation du gypse et à la décarbonatation de la calcite respectivement. Ces pertes de masse sont comparables à celles obtenues par analyse thermogravimétrique à la micro-échelle. Si l'on représente les variations massiques en fonction de la température du four, Figure IV-20, on remarque que les variations massiques apparaissent à plus haute température pour les sphères, entre 100 et 400°C, que sur poudre. Il faut néanmoins tenir compte du fait que l'évolution massique est représentée en fonction de la température du four et non pas de la température du matériau. Les phénomènes observés à la macro-échelle sont similaires à ceux de la micro-échelle. Cependant, aucune rupture de pente n'est observée pendant la déshydratation du gypse ce qui est probablement dû à l'hétérogénéité de la température au sein du matériau.

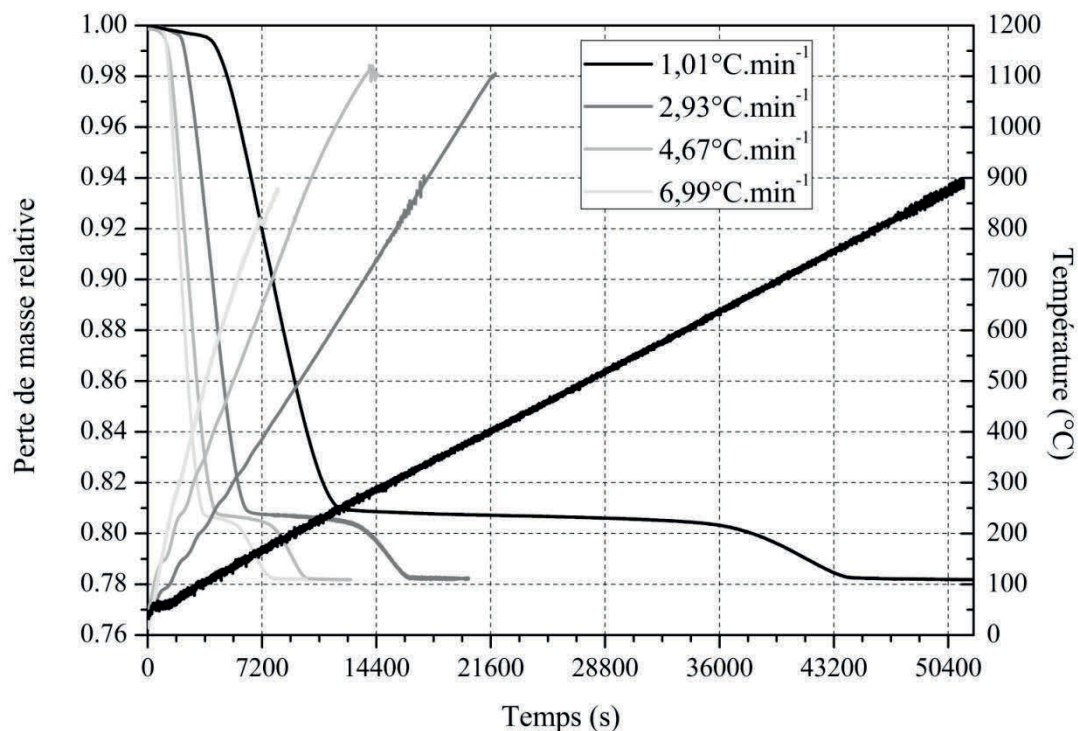


Figure IV-19 : Suivi de la perte de masse de sphères de plâtre pris ($\varnothing = 40$ mm) et de l'évolution de la température du four au cours d'essais réalisés avec différentes rampes de chauffe.

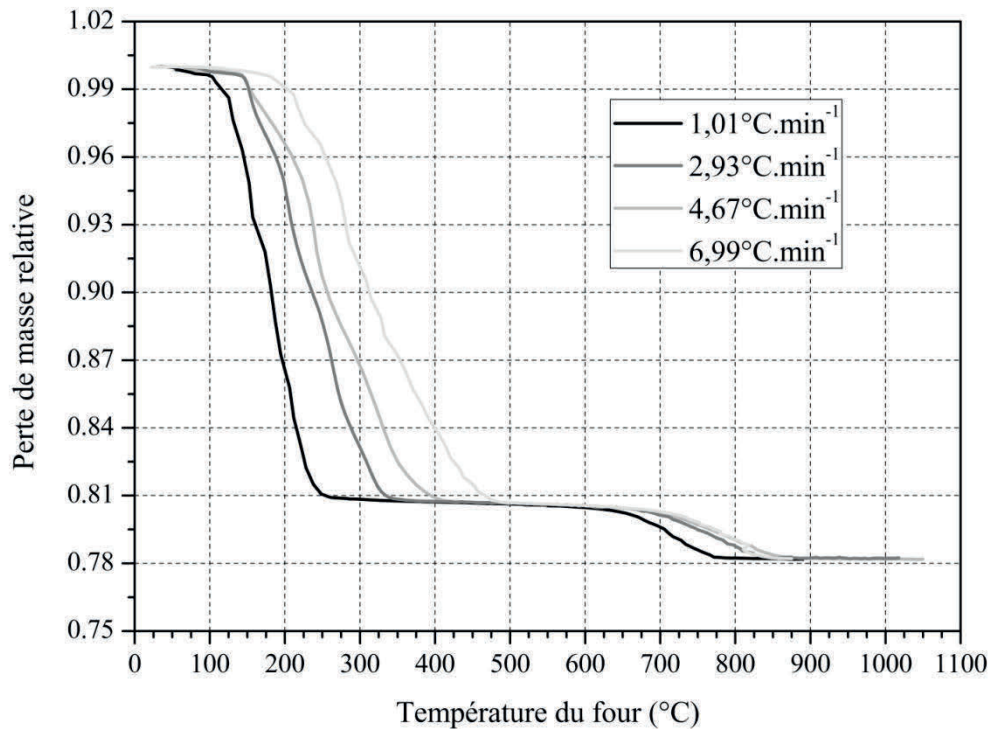


Figure IV-20 : Suivi massique de sphères de plâtre pris ($\varnothing = 40$ mm) en fonction de la température du four pour différentes rampes de chauffe.

IV.2.3 Comportement thermique

Le suivi thermique au sein des sphères est assuré par des thermocouples positionnés pendant la coulée. Le positionnement des thermocouples est vérifié à la fin de chaque essai. Une coupe transversale d'une sphère est présentée sur la Figure IV-21. Les positions mesurées sont présentées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Position théorique et mesurée des thermocouples au sein de la sphère par rapport au centre de la sphère.

Thermocouples	Position théorique (mm)	Position relevée (mm)
1	0	0,52
2	5	6,44
3	10	10,53
4	15	15,91

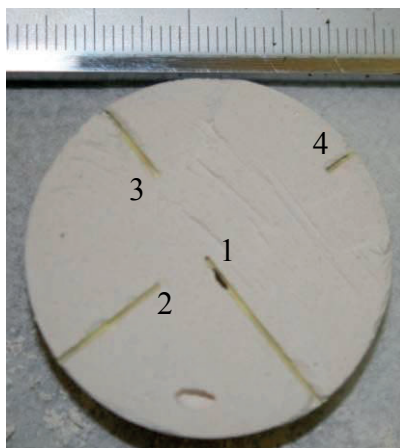


Figure IV-21 : Coupe de sphère dans le plan d'instrumentation.

Les Figure IV-22, Figure IV-23, Figure IV-24 et Figure IV-25 présentent le suivi thermique au sein de sphères soumises à une élévation de température. Les rampes de chauffe étudiées sont 1, 3, 5 et $7^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les rampes de chauffe réelle sont déterminées, à partir des courbes température-temps soit $1,01$; $2,93$; $4,67$ et $6,99^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Ces figures permettent d'identifier cinq étapes distinctes délimitées par les temps caractéristiques t_1 à t_5 permettant de décrire la propagation de la température au sein de la sphère.

Entre les points t_0 et t_1 , t_2 et t_3 , et t_4 et t_5 la propagation de la température au sein du matériau semble isotrope. Le transfert thermique est quasi-conductif. Sa vitesse de propagation est gouvernée par la rampe de chauffe imposée. On remarque toutefois, indépendamment de la rampe de chauffe, que le comportement initial est légèrement différent. Ceci est probablement due à l'inertie thermique du système.

Entre les instants t_1 et t_2 , le transfert thermique n'est plus uniquement conductif, une réaction endothermique, la déshydratation du gypse, se propage de la surface vers le centre de la sphère. Cette zone d'étude a été agrandie pour la rampe de chauffe de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur la Figure IV-26. On distingue alors deux paliers isothermes représentatifs de chacune des étapes de la déshydratation.

Le premier palier isotherme est observé pour des températures comprises entre 95 et 105°C , sa température évolue avec la position au sein de la sphère ainsi qu'avec la rampe de chauffe imposée. La fin de ce palier est caractéristique de la fin ou de la quasi-totalité de la déshydratation du gypse en hémihydrate. Ce palier est suivi d'une augmentation de la température qui est d'autant plus rapide que le capteur est proche de la surface.

Le second palier est ensuite observé au centre de la sphère, pour une température avoisinant 160°C . Cette seconde réaction de déshydratation n'est pas toujours observée, mais est toujours suggérée par l'apparition d'une rupture de pente du signal de température.

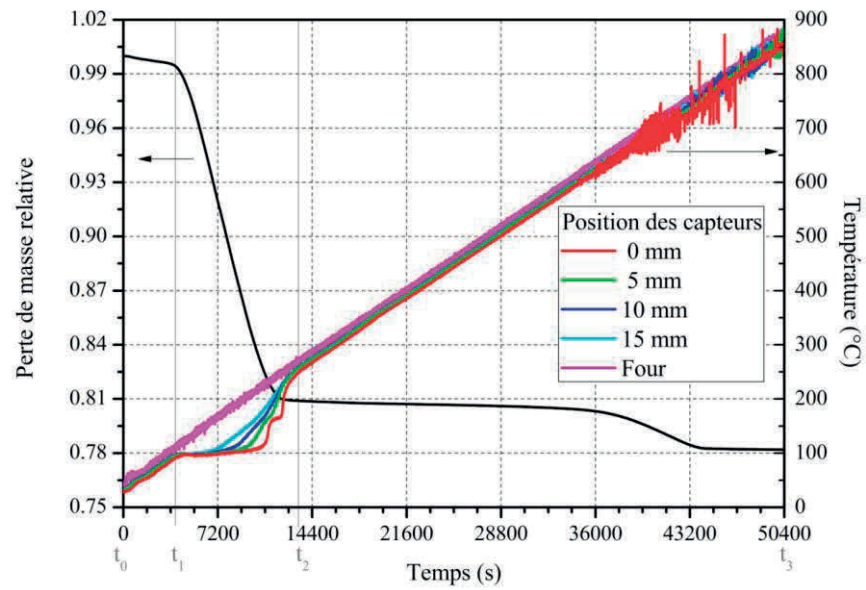


Figure IV-22 : Suivi massique et thermique simultané au sein de sphères de plâtre pris de 40 mm de diamètre pour une rampe fixée à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La position des capteurs indiquée correspond à celle de la consigne.

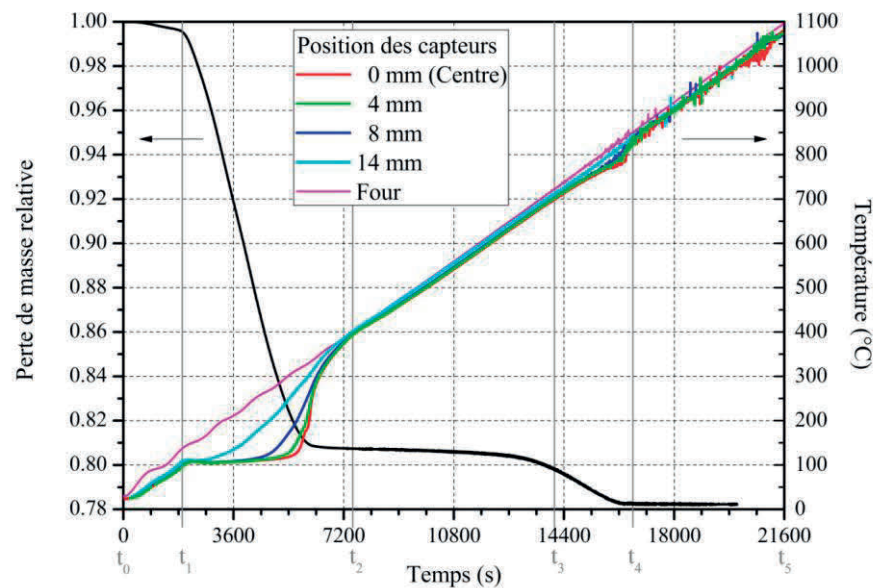


Figure IV-23 : Suivi massique et thermique simultané au sein de sphères de plâtre pris de 40 mm de diamètre pour une rampe fixée à $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La position des capteurs indiquée correspond à celle de la consigne.

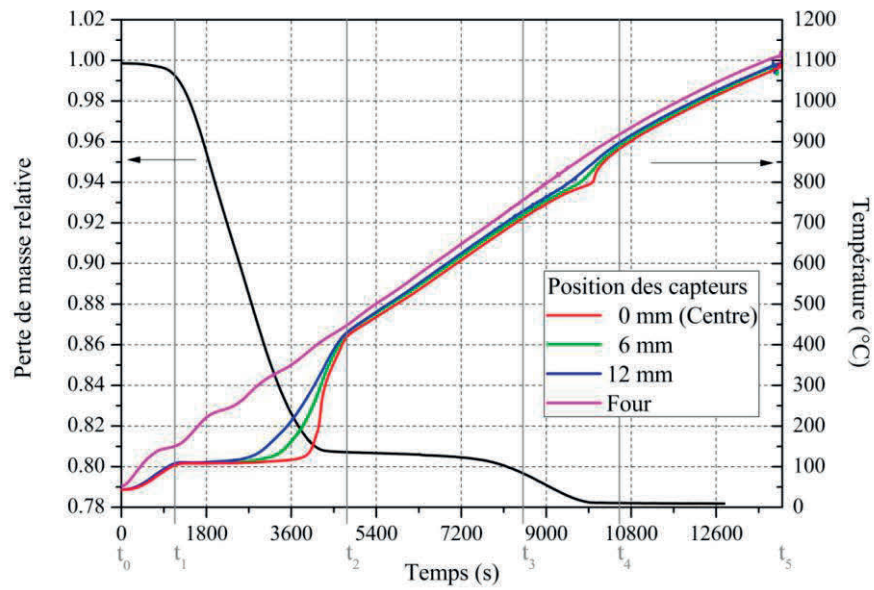


Figure IV-24 : Suivi massique et thermique simultané au sein de sphères de plâtre pris de 40 mm de diamètre pour une rampe fixée à $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La position des capteurs indiquée correspond à celle de la consigne.

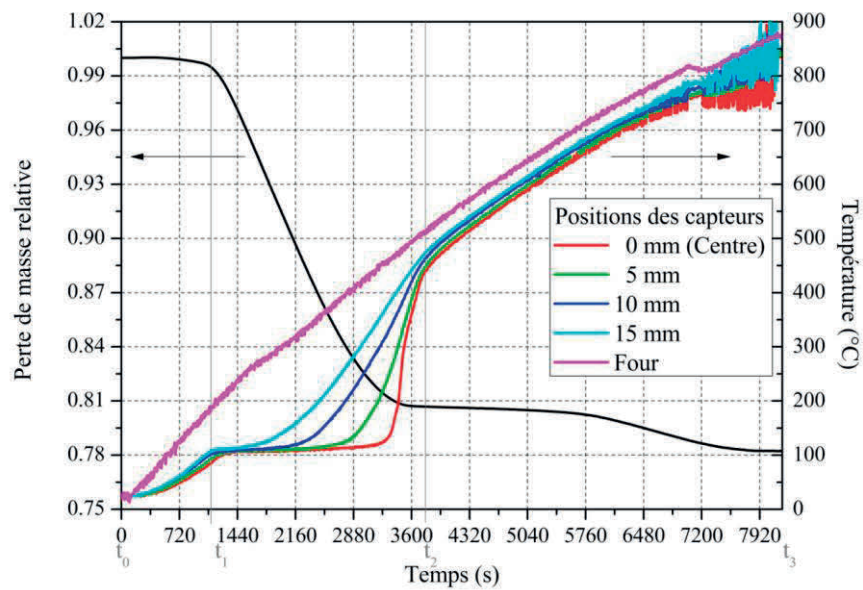


Figure IV-25 : Suivi massique et thermique simultané au sein de sphères de plâtre pris de 40 mm de diamètre pour une rampe fixée à $7^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La position des capteurs indiquée correspond à celle de la consigne.

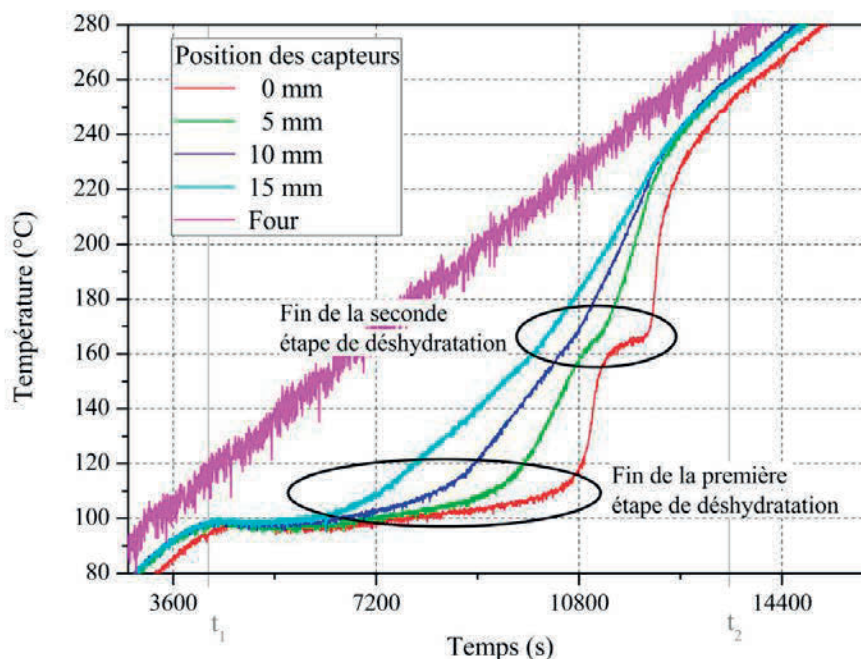


Figure IV-26 : Agrandissement de la Figure IV-22 entre les points t_1 et t_2 .

La durée de chacun de ces paliers évolue avec la distance à la surface et la rampe de chauffe imposée. Nous considérons la fin du premier palier de déshydratation comme la fin de la première étape de déshydratation. La fin du second palier est considérée comme la fin de la seconde étape de déshydratation quand celui-ci est présent, dans le cas contraire la rupture de pente de la température y est assimilée.

La Figure IV-27 présente la durée des différentes réactions de la déshydratation calculée à différents rayons au sein d'une sphère. La durée de déshydratation globale et du changement de phases du gypse en hémihydrate augmente avec la distance mesurée depuis la surface contrairement à la durée du changement de phases hémihydrate – anhydrite III qui, elle, diminue. L'évolution de la durée étant linéaire avec la distance, une vitesse de propagation peut ainsi être attribuée pour chaque rampe de chauffe. Une vitesse négative est attribuée pour traduire le ralentissement subit. La différence d'évolution avec la distance traduit la nature de chacune des réactions. La première réaction nécessite une énergie importante, pour arracher des molécules d'eau et transformer l'arrangement cristallin, comparée à la seconde réaction qui ne met en jeu qu'un phénomène diffusif, la durée du palier est donc plus longue.

Les vitesses de propagation des fronts de déshydratation sont présentées sur la Figure IV-28. Plus la rampe de chauffe est faible, plus les vitesses de propagations sont faibles. La vitesse de propagation du début de déshydratation est plus rapide que celle des fins de palier de déshydratation. La durée des différents paliers ralentit la propagation des différents fronts. La vitesse de déshydratation totale augmente avec la rampe de chauffe soulignant la nature des différentes réactions entrant en jeu.

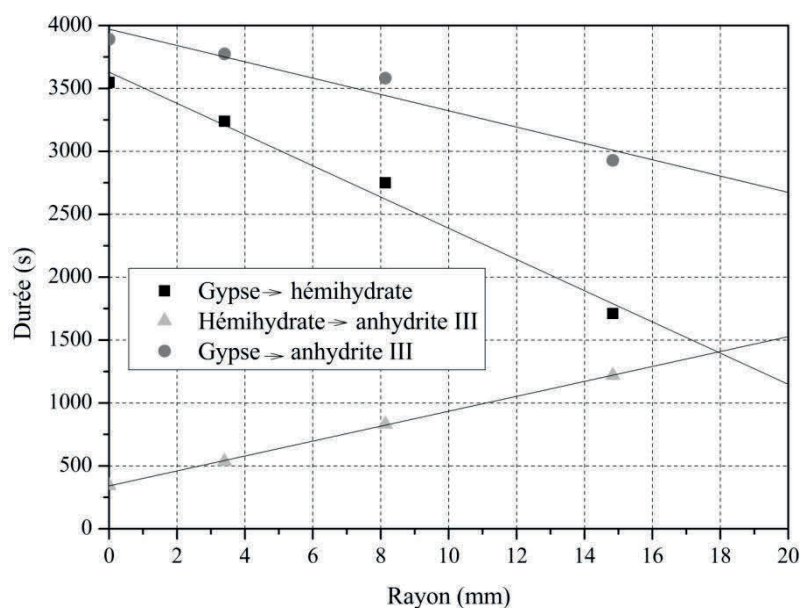


Figure IV-27 : Durée des différentes étapes de déshydratation pour une sphère de plâtre pris de diamètre 40 mm soumise à élévation de température de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

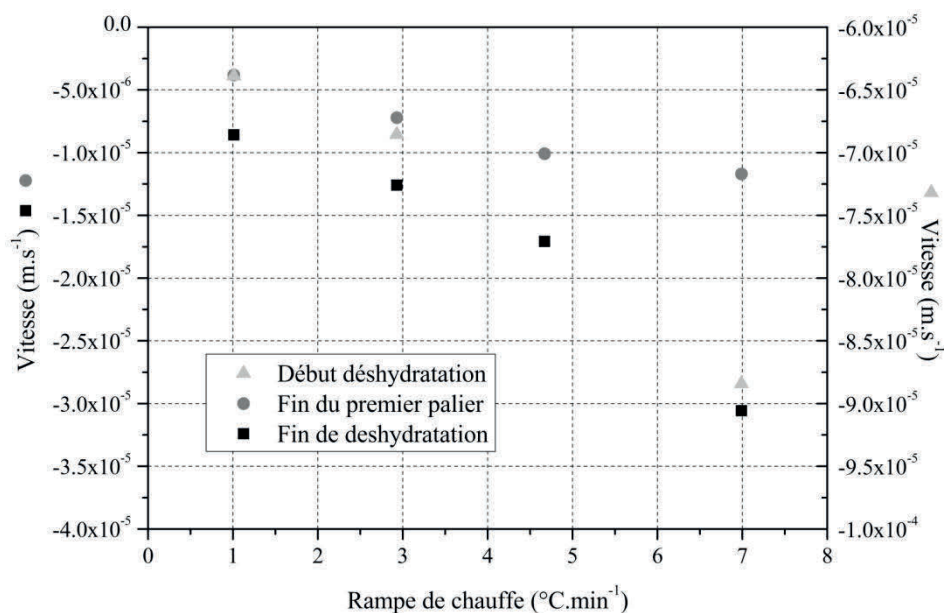


Figure IV-28 : Vitesse de propagation des fronts de déshydratation (t_1 , fin de la première et de la seconde étape de déshydratation) au sein de la sphère de plâtre pris en fonction de la rampe de chauffe.

Entre les points t_3 et t_4 , un phénomène endothermique se propageant de la surface vers le centre de la sphère est observé pour des températures comprises entre 700 et 850°C . Ceci

est due à la décarbonatation de la calcite, comme pour la déshydratation. Le régime de transfert n'est plus uniquement conductif comme dans le cas précédent.

IV.2.4 Analyse thermogravimétrique

L'étude simultanée des comportements massique et thermique permet d'associer les pertes de masse aux phénomènes thermiques. Pour toutes les rampes de chauffe étudiées, la perte de masse de la déshydratation du gypse a lieu pour une température interne comprise entre 100 et 500°C. La décarbonatation a lieu pour des températures internes comprises entre 600 et 900°C.

A la vue des différentes courbes de température, il semble apparaître qu'un essai sur sphère n'est autre que la somme d'analyses thermogravimétriques à différentes rampes de chauffe mais avec néanmoins une condition de blocage au centre. Nous avons observé sur les cylindres que la masse était directement liée à la température interne du matériau. Connaissant la température interne de la sphère à chaque instant t , il est alors possible d'y associer une perte de masse et de reconstituer le signal massique.

Les signaux de températures permettent à un instant t fixé de déterminer la température en tout point du rayon. Le signal de température est supposé linéaire par morceau (IV-6) (Figure IV-29). Pour chaque température, T , une perte de masse est associée *via* les analyses thermogravimétriques réalisées à la micro-échelle. Pour cette échelle nous retenons des rampes de chauffe de 1 et 10°C.min⁻¹ qui permettent de travailler entre les extrema étudiés à la méso-échelle. Les analyses thermogravimétriques sont décomposées par plages de températures, représentées par une fonction polynomiale (IV-7). La perte de masse relative du système est alors calculée par l'intégration du signal de masse en tout point de la sphère (IV-8) et (IV-9).

$$T(r) = ar + b \quad (IV-6)$$

Avec, r le rayon de la sphère,
 a et b des constantes.

$$m(T) = \sum_{i=0}^j c_i T^i \quad (IV-7)$$

$$m(T) = \frac{1}{V} \int_0^r m(T) 4\pi r \, dr \quad (IV-8)$$

$$m(T) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{k+1}^3 - \frac{4}{3}\pi r_k^3} \int_{r_k}^{r_{k+1}} \left(\sum_{i=0}^j (c_i (ar + b)^i 4\pi r) \right) dr \quad (IV-9)$$

Où k est l'indice correspondant au rayon de la sphère.

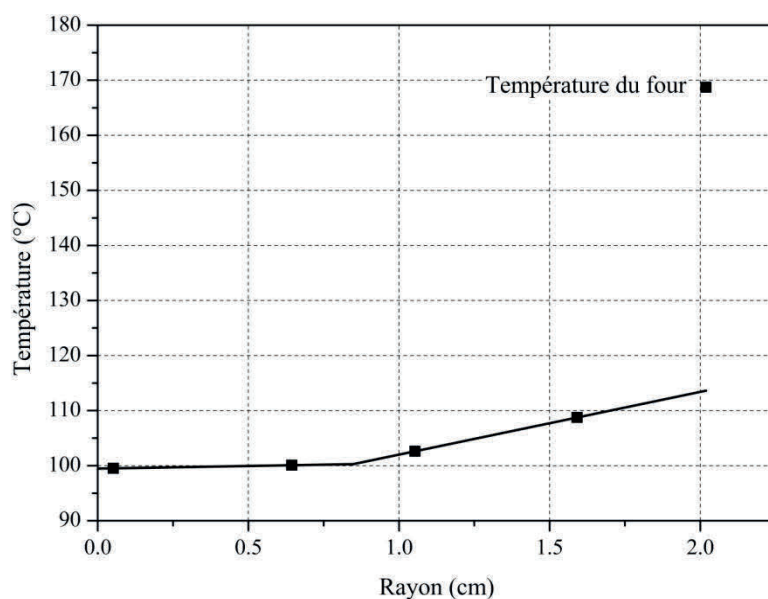


Figure IV-29 : Distribution de la température au sein d'une sphère de plâtre pris soumise à une rampe de chauffe de $7^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ après 7 00s d'e ssai.

L'intégration de ces pertes de masse sur l'ensemble de la sphère conduit à l'obtention des courbes présentées sur les Figure IV-30, Figure IV-31, Figure IV-32 et Figure IV-33.

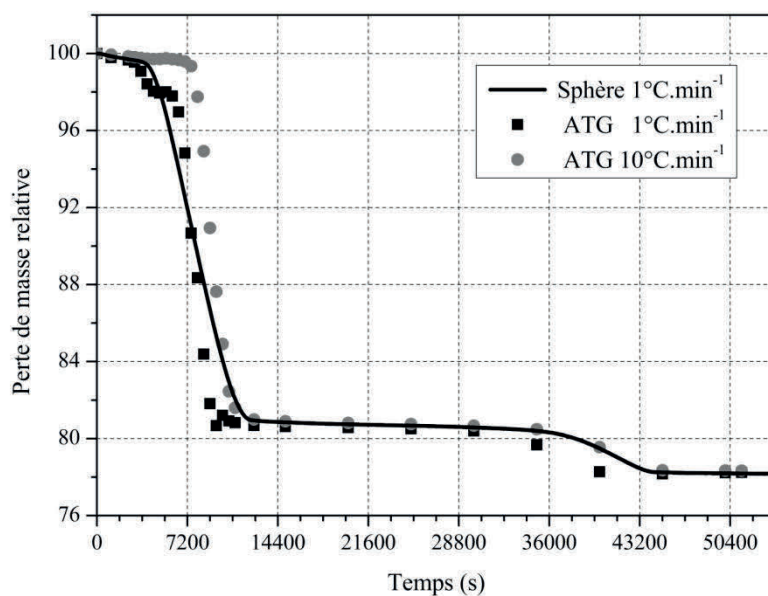


Figure IV-30 : Analyse gravimétrique d'une sphère de plâtre pris soumise à un chargement thermique de rampe de chauffe $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (ligne continue). Reconstitution du signal de masse par la méthode intégrale *via* les analyses thermogravimétriques sur poudre pour des rampes de chauffe de 1 et $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (carré et cercle respectivement).

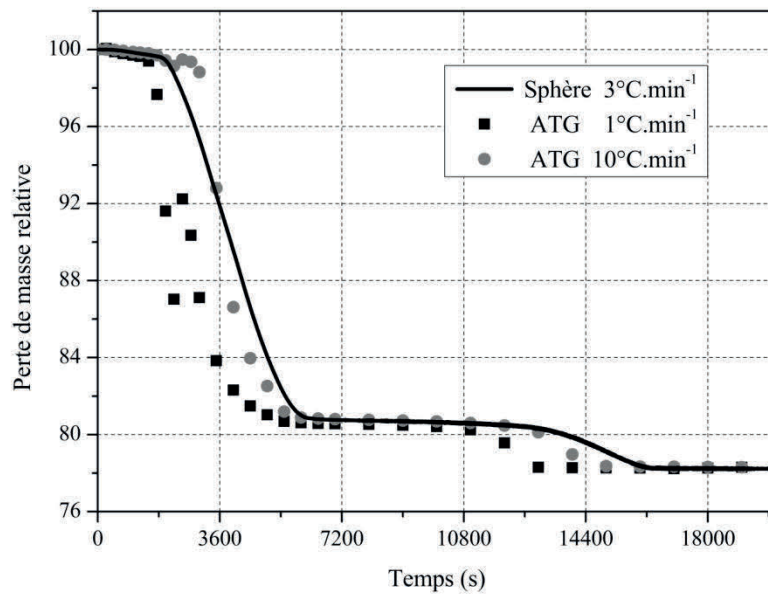


Figure IV-31 : Analyse gravimétrique d'une sphère de plâtre pris soumise à un chargement thermique de rampe de chauffe 3°C.min⁻¹ (ligne continue). Reconstitution du signal de masse par la méthode intégrale *via* les analyses thermogravimétriques sur poudre pour des rampes de chauffe de 1 et 10°C.min⁻¹ (carré et cercle respectivement).

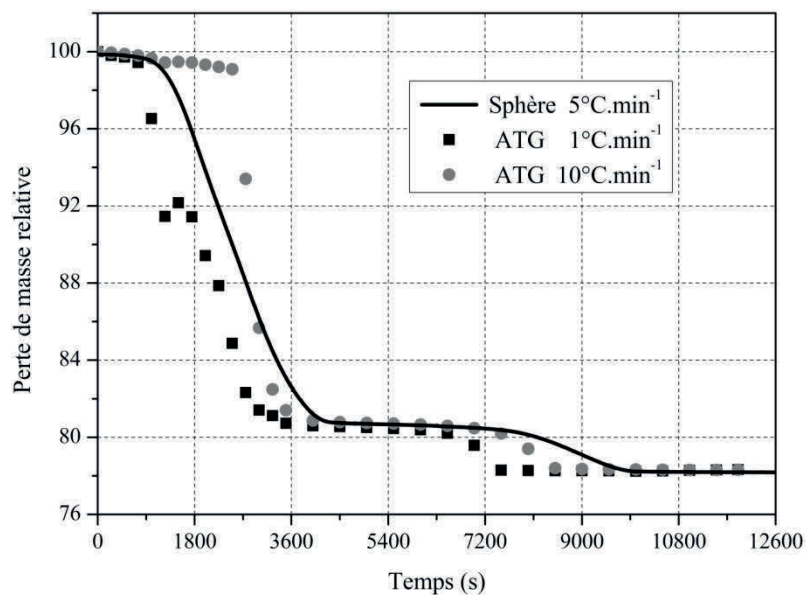


Figure IV-32 : Analyse gravimétrique d'une sphère de plâtre pris soumise à un chargement thermique de rampe de chauffe 5°C.min⁻¹ (ligne continue). Reconstitution du signal de masse par la méthode intégrale *via* les analyses thermogravimétriques sur poudre pour des rampes de chauffe de 1 et 10°C.min⁻¹ (carré et cercle respectivement).

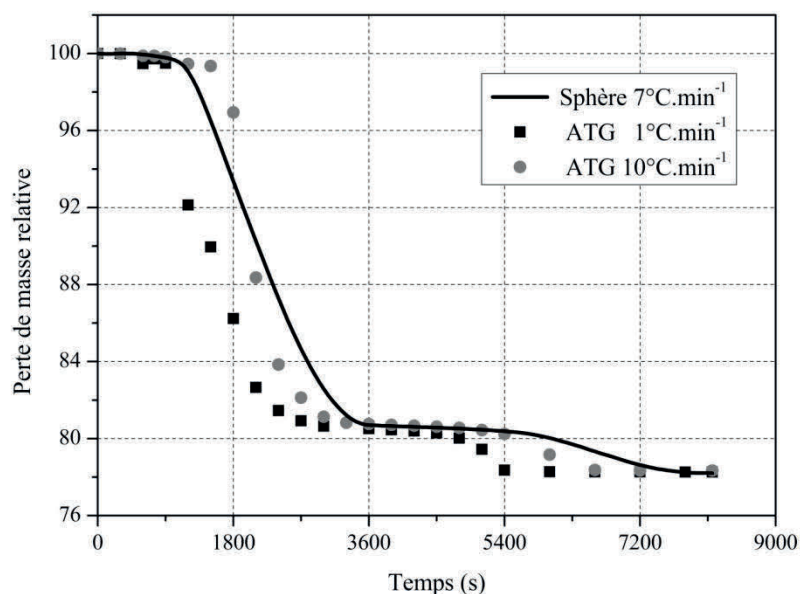


Figure IV-33 : Analyse gravimétrique d'une sphère de plâtre prise soumise à un chargement thermique de rampe de chauffe $7^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (ligne continue). Reconstitution du signal de masse par la méthode intégrale *via* les analyses thermogravimétriques sur poudre pour des rampes de chauffe de 1 et $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (carré et cercle respectivement).

Seule l'étude réalisée sur les sphères pour une rampe de chauffe de $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ permet la reconstitution du signal de masse *via* les niveaux de températures. La considération des niveaux de températures seuls ne permet donc pas pour des systèmes sphériques d'accéder à la perte de masse directement.

La différence entre les résultats obtenus pour les différentes rampes de chauffe est liée aux propriétés de transferts. Pour les sphères chauffées à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, le gradient thermique interne est relativement faible, permettant ainsi un transfert de l'eau vers l'extérieur.

La courbe calculée à l'aide de l'ATG à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ permet de reconstruire le signal de perte de masse obtenu pour une sphère. Cependant, on voit des divergences apparaître à partir de 7200 s. A partir de cet instant, on constate que pour le signal reconstitué la couche extérieure dont le rayon compris entre 15 et 20 mm est déshydratée ; seule la partie centrale contient encore de l'eau. Le décalage entre la courbe expérimentale et intégrale apparaît alors. Les molécules d'eau libérées pendant la déshydratation se propagent alors difficilement du centre de la sphère vers l'extérieur, ralentissant ainsi le transfert de masse. Cependant, l'écart est faible car les gradients thermiques le sont aussi au sein de la sphère.

Pour l'ensemble des courbes intégrales, un changement de pente du signal intégral peut être observé. Celui-ci correspond toujours à la déshydratation de la couche extérieure de la sphère. Le signal intégral est donc gouverné dans sa première partie par la déshydratation de l'extérieur de la sphère et dans sa seconde partie par la déshydratation de l'intérieur de la

sphère. Pour toutes les rampes de chauffe, la dégradation des sphères s'opère en deux zones distinctes.

De plus, si la température interne n'est calculée qu'à partir des données enregistrées au sein de la sphère, on voit que la première partie de l'intégrale est fortement influencée. Ceci appuie le fait que les sphères nécessitent d'être instrumentée avec rigueur notamment au voisinage de la partie externe, pour pouvoir rendre compte des gradients thermiques dans cette zone de transition et d'échange.

IV.2.1 Conclusion

Le choix d'une géométrie sphérique s'impose logiquement dans le contexte d'une caractérisation à la méso-échelle en conditions isotropes. Cependant, pour les dimensions retenues (diamètre de 40 mm), des mécanismes de transferts sont déjà très présents notamment de masse et d'endommagement mécanique comme le montre les résultats présentés. Cette géométrie particulière impose une condition de confinement que l'on retrouve dans des éléments de structure sollicités sur toute leur surface tels que les poteaux. Celle-ci semble donc adaptée à la caractérisation à échelle réduite de leur comportement. Néanmoins, le test reste compliqué à mettre en œuvre. Pour la réalisation de sphères et leur instrumentation notamment un compromis rhéologique est à trouver pour la mise en œuvre et ce d'autant plus que l'éprouvette est petite comme c'est le cas ici afin que le milieu poreux soit bien représenté tant en limitant les mécanismes de transferts et d'endommagement pour faciliter le traitement des données.

IV.3 Caractérisation méso-macro à l'état solide. Influence du taux de gâchage E/P

Dans cette dernière partie, nous regroupons les données mises en évidence à l'état solide pour le rapport E/P cible de 0,65 mais également en distinguant l'effet du dosage en eau. Les travaux sont réalisés au moyen d'éprouvettes classiques parallélépipédiques $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et $10 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, pour faciliter notamment l'identification de la résistance limite en traction et le module d'Young. Ce travail intervient en complément des résultats de la littérature où nous avons montré que le choix d'un hémihydrate α ou β conditionne la résistance mécanique du produit final par une meilleure cristallinité dans le cas d'un α . L'analyse du caractère fonctionnel de la relation (propriétés mécaniques ; porosité) à température ambiante montre une bonne continuité du modèle mis en œuvre pour la caractérisation d'un mélange à base d'un plâtre β par exemple en vue d'extrapoler les données pour un mélange à base d'un plâtre α . Au-delà d'une caractérisation à température ambiante et en vue d'un test de représentativité à la macro-échelle peut-on avec une relative précision recourir à un tel modèle pour prédire les propriétés mécaniques d'un matériau chauffé ; la porosité étant un paramètre accessible expérimentalement avec une bonne précision. Cependant, on entrevoit rapidement les limites d'une telle démarche, c'est-à-dire avec une généralisation de l'endommagement du système cristallin.

IV.3.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique moyenne mesurée à température ambiante au CT-mètre est de $0,41 \pm 0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est tout à fait cohérente avec celles obtenues dans la littérature pour des matériaux à base de gypse préparés à partir d'un hémihydrate β [42, 53-55, 59].

IV.3.2 Porosité et masse volumique

Les mesures de porosité et de masse volumique en fonction du taux de gâchage sont présentées dans le Tableau IV-3. La masse volumique décroît avec l'augmentation du taux de gâchage et la porosité croît. Les masses volumiques mesurées par dimensionnement et par saturation des éprouvettes sont cohérentes entre elles. Les différences entre ces deux mesures sont dues à l'état de surface ou à la présence d'hétérogénéités au sein du matériau. Connaissant la masse volumique réelle du matériau, il est alors possible de remonter au taux de gâchage réel du matériau. Celui-ci est supérieur à la valeur imposée, ce qui est dû à l'incorporation d'air au mélange lors du malaxage du matériau.

Tableau IV-3 : Influence du taux de gâchage sur la masse volumique et la porosité à température ambiante.

Taux de gâchage		Masse volumique apparente (kg.m^{-3})		Porosité*
Consigne	Réel	Mesures géométriques	Saturation	Saturation
0,35	0,432	1476 ± 45	1540 ± 35	$0,356 \pm 0,023$
0,45	0,499	1311 ± 64	1370 ± 76	$0,415 \pm 0,022$
0,55	0,585	1216 ± 10	1250 ± 10	$0,476 \pm 0,002$
0,65	0,690	1087 ± 10	1120 ± 26	$0,531 \pm 0,015$
0,75	0,810	986 ± 16	1010 ± 18	$0,575 \pm 0,008$
0,95	1,073	854 ± 14	850 ± 19	$0,644 \pm 0,010$

* Fraction de vide sur le volume total.

Une éprouvette pour chaque taux de gâchage a été soumise à une élévation de température isotherme à 250 ou 500°C, pendant une heure. La masse volumique et la porosité résiduelles sont mesurées (Figure IV-34). Quel que soit l'historique thermique de l'échantillon, l'évolution de la porosité et de la masse volumique avec le taux de gâchage reste la même.

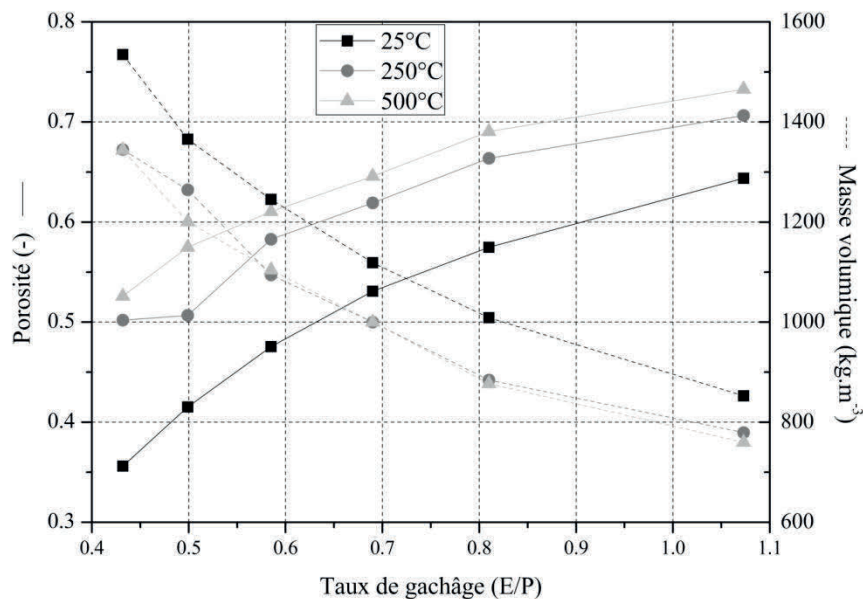


Figure IV-34 : Evolution de la porosité (traits continus sur le graphique) et de la masse volumique (traits pointillés sur le graphique) en fonction de la température et du taux de gâchage.

Pour un taux de gâchage fixé, la porosité augmente avec la température. Cette augmentation est due à la déshydratation du matériau. Celle-ci est moins conséquente pour les éprouvettes ayant un taux de gâchage élevé car la proportion de masse solide est moins importante. En effet, l'augmentation de la porosité est liée à la création de vide dans la part solide.

Pour un taux de gâchage fixé, la masse volumique diminue entre 25 et 250°C, compte tenu du mécanisme de déshydratation du gypse. Entre 250 et 500°C, la masse volumique reste constante alors que la porosité augmente car le matériau chauffé à 500°C se contracte contrairement à celui chauffé à 250°C.

Pour chaque échantillon, la masse volumique mesurée est présentée en fonction de la porosité qui y est associée sur la Figure IV-35. Pour chaque température, la masse volumique évolue linéairement avec la porosité. Ce comportement valide le fait que les éprouvettes se trouvent toutes dans le même état de phase. De plus, malgré que seulement trois niveaux de températures aient été testés, on note pour chaque taux de gâchage que l'évolution de la masse volumique est logiquement liée à la variation de porosité. Les données obtenues à l'échelle mésoscopique pour $E/P = 0,65$ sont néanmoins ajoutées à ces données. Ainsi cette représentation montre l'effet de l'avancement de la déshydratation associée aux changements morphologiques du système cristallin si le chargement thermique est suffisant.

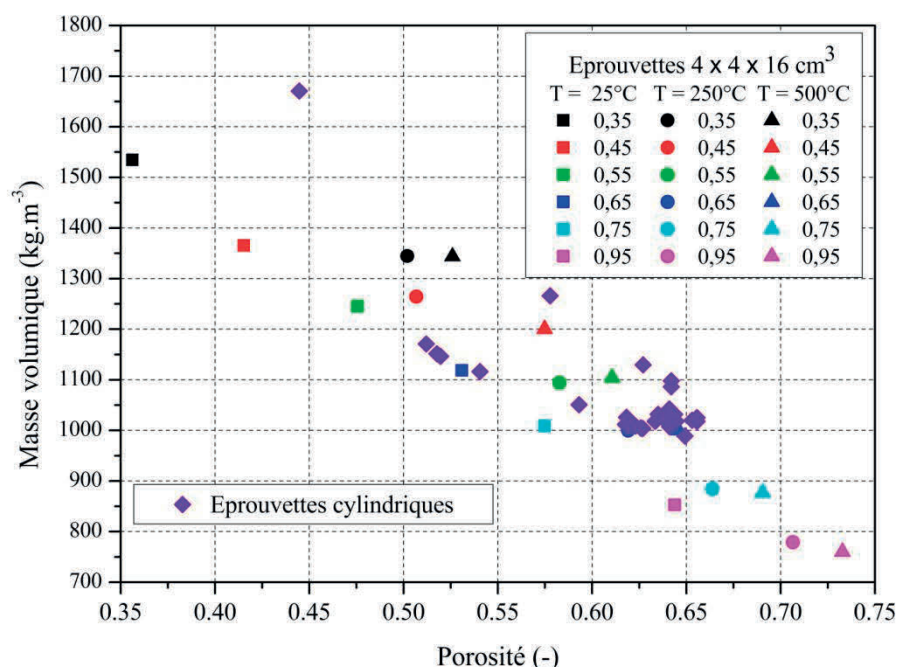


Figure IV-35 : Evolution de la masse volumique en fonction de la porosité aux différentes températures testées.

IV.3.3 Comportement mécanique

Les mesures de porosité et de masse volumique ont été réalisées sur les résidus des éprouvettes utilisées pour caractériser le comportement mécanique résiduel. Des essais de flexion et de compression résiduels sont réalisés lorsqu'ils sont possibles, sur les échantillons après refroidissement. Une illustration des données obtenues au cours des essais de compression pour trois niveaux de chauffe est présentée sur la Figure IV-36. Ces courbes effort-déplacement montrent que la rupture des matériaux est assimilable à celle d'un

matériau fragile. Ce comportement est patent avec les tests de traction indirecte (flexion quatre points) pour lesquels une illustration est donnée sur la Figure IV-37.

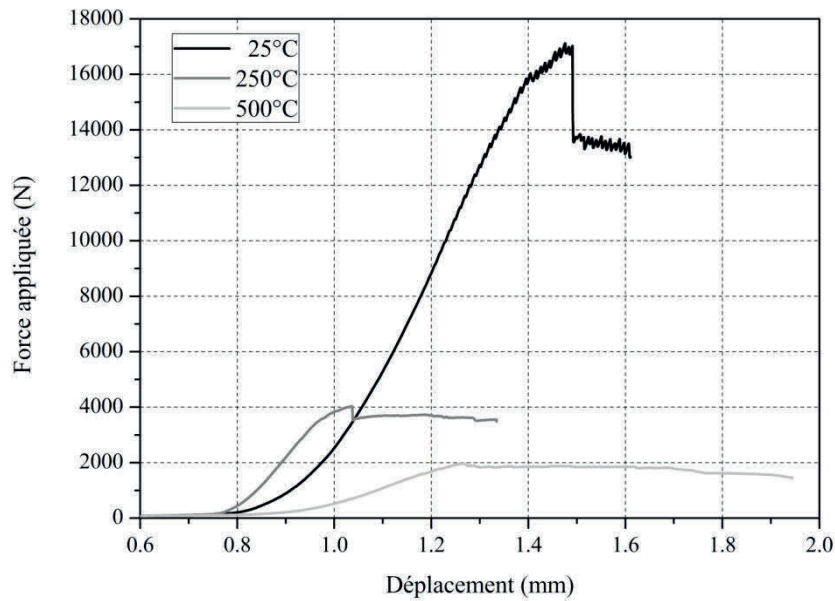


Figure IV-36 : Caractérisation globale de la rupture en compression d'un mélange de plâtre et d'eau (E/P = 0,65). Influence de la température.

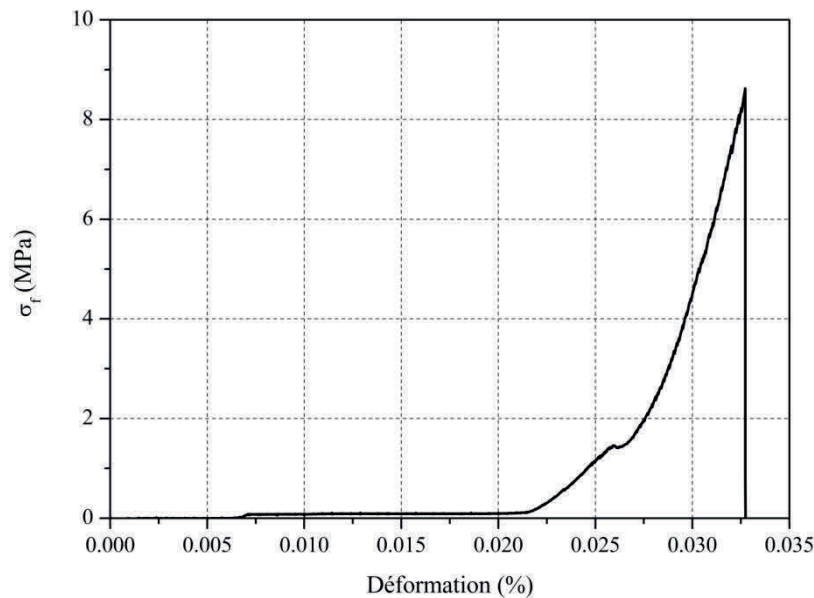


Figure IV-37 : Caractérisation globale de la rupture en traction indirecte (test de flexion quatre points) d'un mélange de plâtre et d'eau (E/P = 0,65).

La Figure IV-38 présente l'évolution des contraintes limites à la rupture mesurées en flexion et en compression en fonction du taux de gâchage imposé. A température ambiante, les résistances en compression et en flexion sont logiquement plus élevées à faible taux de gâchage. La résistance en compression est 2 à 5 fois supérieure à celle mesurée en flexion.

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature en ayant recours à un hémihydrate β . La Figure IV-39 présente l'évolution du module d'Young en fonction du taux de gâchage. Celui-ci décroît lorsque le taux de gâchage augmente. Ces mêmes résultats sont représentés sur la Figure IV-40 en fonction de la porosité mesurée sur ces échantillons. Les résultats présentés en fonction de la porosité sont cohérents avec ceux présentés par [18, 19, 38, 39].

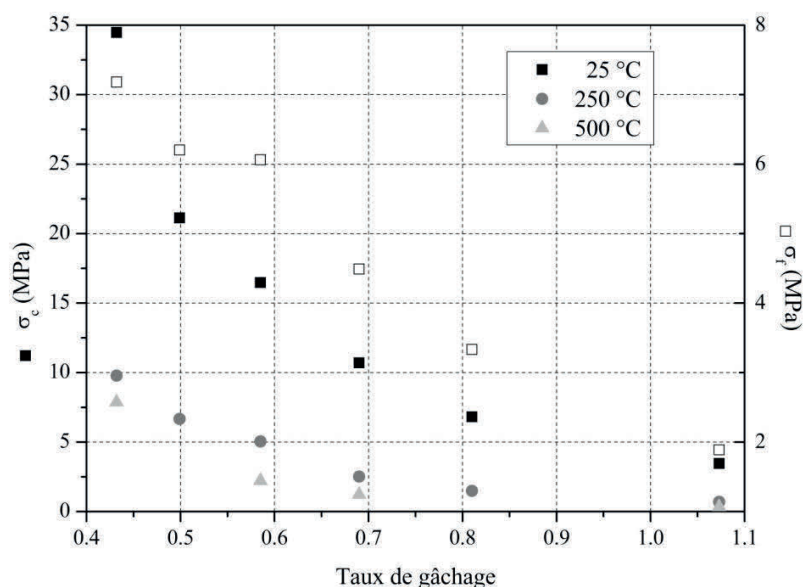


Figure IV-38 : Evolution de la contrainte de rupture en compression et en flexion en fonction du taux de gâchage imposé à température ambiante.

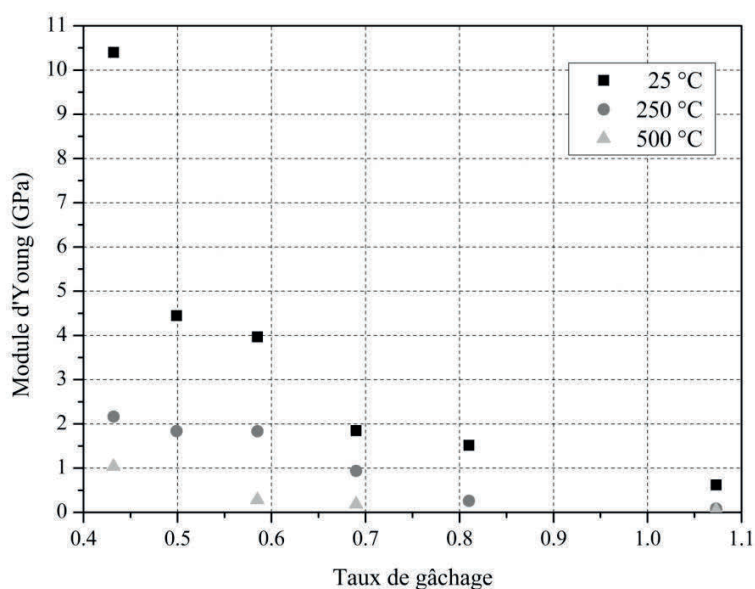


Figure IV-39 : Evolution du module d'Young en fonction du taux de gâchage et de la température.

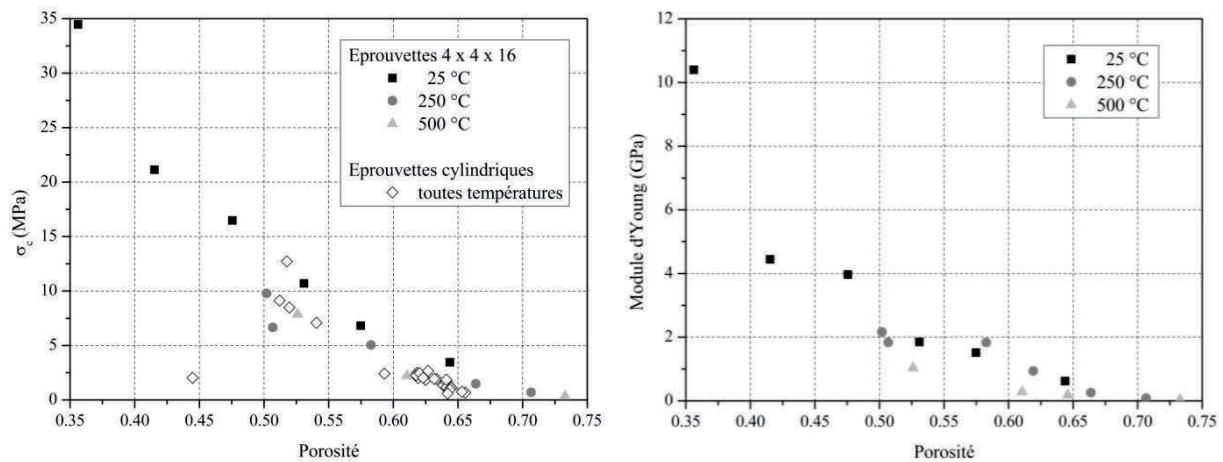


Figure IV-40 : Evolution de la contrainte de rupture en compression et du module d'Young en fonction de la porosité mesurée et du cycle de température imposé à l'échantillon.

Le comportement du matériau évolue après chauffage. La contrainte limite à la rupture en compression et le module d'Young évoluent de la même manière en fonction du taux de gâchage : ils décroissent lorsque le taux de gâchage croît. Cependant, pour un taux de gâchage fixé, les résistances mécaniques du plâtre sont fortement diminuées. La contrainte limite à la rupture diminue jusqu'à 0 % à 50°C et 0 % à 500°C, il en va de même pour le module d'Young. La diminution de ces propriétés avec la température est cohérente avec les travaux de Ramanihan [53] et de Cramer [58]. L'ensemble de ces propriétés mécaniques est fortement dépendante de la température, cependant, les courbes présentées sur la Figure IV-40 laissent penser que le comportement mécanique est gouverné par la porosité indépendamment du taux de gâchage pour des températures inférieures à 500°C.

Enfin, face à la difficulté d'obtenir des données de qualité en traction directe à la méso-échelle, nous nous contenterons de l'approcher *via* l'étude de la contrainte limite de rupture en compression (plus facilement accessible) et la réalisation d'essais de traction indirecte, en s'appuyant sur les résultats de la littérature présentant un paramètre structurale identique telle que la porosité. A porosité fixée, la relation entre la contrainte limite de rupture en traction et la contrainte limite de rupture en compression est présentée sur la Figure IV-41. Le lien est fonctionnel et quasi-linéaire sur deux parties à température ambiante. La relation étant différente à taux de gâchage faible et élevé, mais indifférencié en fonction de la nature du plâtre. Pour nos travaux, nous admettons que ce lien reste valide sous chargement thermique pour estimer la contrainte de traction.

Compte tenu des moyens mis en œuvre pour cette caractérisation, on ne distingue pas explicitement l'effet de la déshydratation de celui du retrait-gonflement. On s'attend assez logiquement à ce que le module d'Young soit également lié à la micro-échelle.

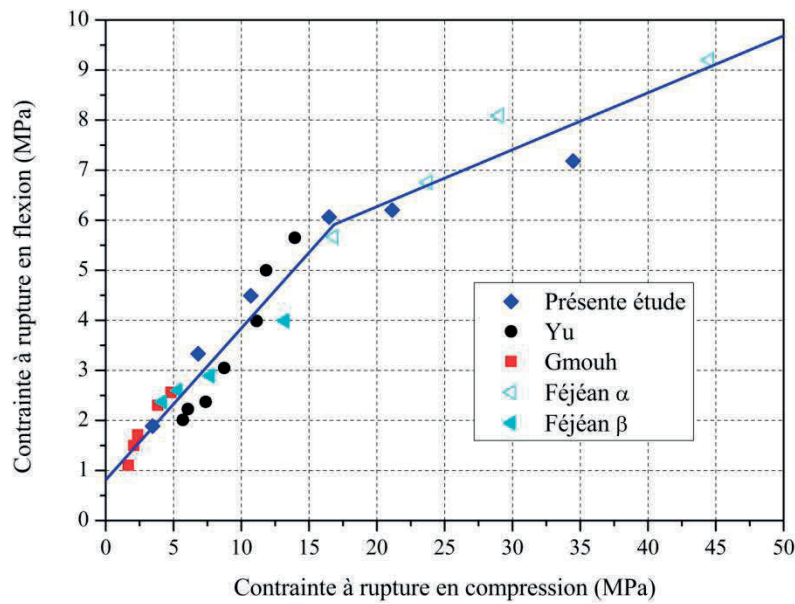


Figure IV-41 : Evolution de la contrainte limite à la rupture en flexion en fonction de la contrainte limite à la rupture en compression pour différents types de plâtres et taux de gâchage.

IV.3.4 Perméabilité

Les mesures de perméabilité à l'air ont été réalisées sur des échantillons cylindriques. La mesure de la perméabilité a été réalisée à température ambiante sur des éprouvettes de référence et sur des éprouvettes ayant subi une élévation de température avec un palier thermique de deux heures aux températures d'étude (60, 00, 500, et 00° C). Les éprouvettes ayant été chauffées à 200 et 500°C, sont totalement déstructurées et ne permettent pas d'effectuer de mesure.

Le Tableau IV-4 regroupe les valeurs de perméabilité mesurées à différentes températures. La perméabilité augmente avec la température. Cette augmentation de la perméabilité est liée aux changements cristallins du milieu et à l'évolution du milieu poreux alors engendrée. La valeur de perméabilité à température ambiante est comparable aux mesures présentées dans la littérature [61, 62, 67].

Tableau IV-4 : Mesure de la perméabilité apparente du plâtre pris à différentes températures.

Température (°C)	25	60	900
Perméabilité apparente (m^2)	$2,66.10^{-14}$	$8,22.10^{-10}$	$1,61.10^{-9}$

IV.3.5 Conclusion

La caractérisation du comportement thermomécanique du plâtre pris à l'état solide réalisée par techniques conventionnelles permet de confronter les résultats obtenus à ceux de la littérature et de valider les mesures réalisées. Le fait de travailler à E/P variable permet une description du matériau sur une large gamme de porosité. En effet, tout comme nous l'avons observé pour les cylindres, la porosité apparaît comme le paramètre structural de référence : l'évolution de la masse volumique, de la contrainte limite à la rupture en compression ou encore du module d'Young est liée fonctionnellement à celle de la porosité et ce indépendamment des sollicitations thermiques. Ces résultats confirment ceux obtenus à l'échelle des cylindres.

IV.4 Conclusion

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que les modèles thermo-chimiques développés à la micro-échelle peuvent suffire à la description du comportement à l'état solide pour des températures inférieures à 600°C dans le cas de sollicitations thermiques isothermes. A la méso-échelle (représentée par les échantillons cylindriques), aucune altération mécanique n'est observée alors que les éprouvettes parallélépipédiques présentent des fissures à hautes températures. Les cylindres étudiés permettent par leur dimensionnement d'avoir une température homogène quasi-isotrope à tout instant contrairement aux éprouvettes parallélépipédiques (qui représente sûrement déjà la macro-échelle). Ce même problème est observé dans le cas de sphères soumises à une élévation de température à rampe de chauffe constante. Pour ces configurations plus contraignantes pour le matériau, la cinétique chimique décrite à la micro-échelle ne suffit pas à la description du comportement du matériau soumis à une sollicitation thermique externe, il est nécessaire d'introduire la notion pression jusqu'alors négligeable.

Chapitre V Comportement à l'échelle macroscopique Caractérisation à l'échelle d'un élément de structure soumis à une élévation de température de type incendie

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement du matériau à l'échelle macroscopique c'est-à-dire représentative d'éléments de structure. Le cas d'un panneau plan d'épaisseur constante chauffé sur une face selon le protocole standard ISO 4 est retenu. La face non exposée est en contact avec le milieu à protéger. La chauffe est réalisée au moyen du four radiatif présenté au chapitre II et l'échantillon est disposé horizontalement.

La compréhension des phénomènes mis en jeu réside dans l'explicitation des bilans énergétiques, massiques et mécaniques, ... C'est pourquoi le comportement du matériau est décrit selon une démarche thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique par la combinaison des différentes mesures mises au point plus ou moins intrusives. L'analyse du comportement espace-temps permet de distinguer l'influence de la température vis-à-vis de l'avancement des réactions chimiques mais également la vitesse de chauffe et le rôle de la micro-échelle.

Ensuite, dans un contexte incendie, à formulation fixée la notion de protection peut être modulée par l'épaisseur du matériau. Dans cette seconde partie nous généralisons les résultats de la première partie et montrons le rôle de l'épaisseur d'un point de vue protection.

V.1 Caractérisation d'une plaque de 40 mm d'épaisseur soumise à une condition de température normalisée ISO 834

V.1.1 Transfert thermique

Le suivi thermique du système est assuré par le positionnement de capteurs de température au voisinage de la face chaude, au sein de la plaque de plâtre et dans la zone de convection. Une caméra thermique est également utilisée pour visualiser la face froide en cours d'essai.

V.1.1.1 Au sein de la plaque – zone de conduction

Le suivi thermique est étudié, au sein de la plaque, grâce à l'implantation de thermocouples disposés en son centre à différentes altitudes. La distribution de température obtenue pour un essai de 210 minutes et une implantation de thermocouples parallèle aux flux thermiques est présentée sur la Figure V-1. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Nguyen [51] pour une implantation de capteurs non plus parallèles mais perpendiculaires aux flux thermiques (Figure V-2) ; la durée de l'essai était alors de 40 minutes. Ces deux

figures présentent également les signaux de températures enregistrés au voisinage de la face chaude.

Pour ces deux essais, la température du four, au voisinage de la face chaude, retranscrit globalement la courbe ISO 834, bien que la chauffe soit inférieure notamment en début d'essai. De plus, les deux chauffe imposées ne sont pas strictement identiques mais l'écart reste inférieur à 5 % tout au long de l'essai montrant ainsi sa reproductibilité.

Les deux modes d'instrumentation permettent de rendre compte des gradients thermiques au sein de la plaque (Figure V-3) et d'en déduire les températures aux faces chaude et froide par extrapolation. Pour l'essai présenté sur la Figure V-1, le signal de température extrapolé en face chaude devient supérieur au signal enregistré entre la face exposée de la plaque et la plaque d'homogénéisation du four. Cette anomalie est due au positionnement du capteur de température du four à 75 mm du bord de la plaque et non pas au centre. Quelle que soit la technique d'instrumentation retenue, pour certains thermocouples, on observe une brusque déviation du signal de température. Ceci laisse à penser, d'une part, au possible glissement de thermocouples dans la matrice et, d'autre part, au développement de fissures à proximité de ces capteurs. Pour l'essai instrumenté de thermocouples parallèles au flux, certains signaux au voisinage de la face chaude présentent des décrochages du signal de température suggérant un léger glissement du capteur au sein du matériau modifiant ainsi sa position. Pour les essais instrumentés de thermocouples perpendiculaires au flux, après 1h 30 d'essai, certains capteurs présentent de fortes fluctuations du signal.

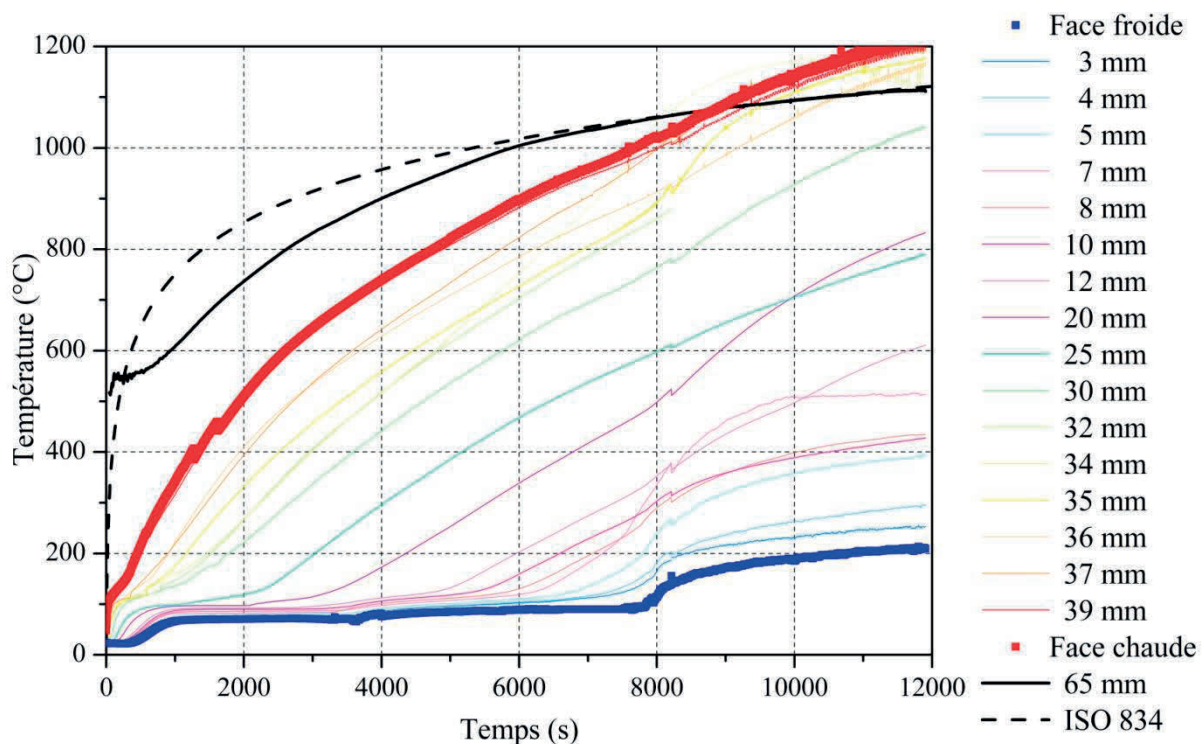


Figure V-1 : Distribution de la température au sein d'une plaque de plâtre de 40 mm pour un essai de 210 minutes et une implantation de thermocouples parallèle au flux. La position des capteurs a pour référence la face froide.

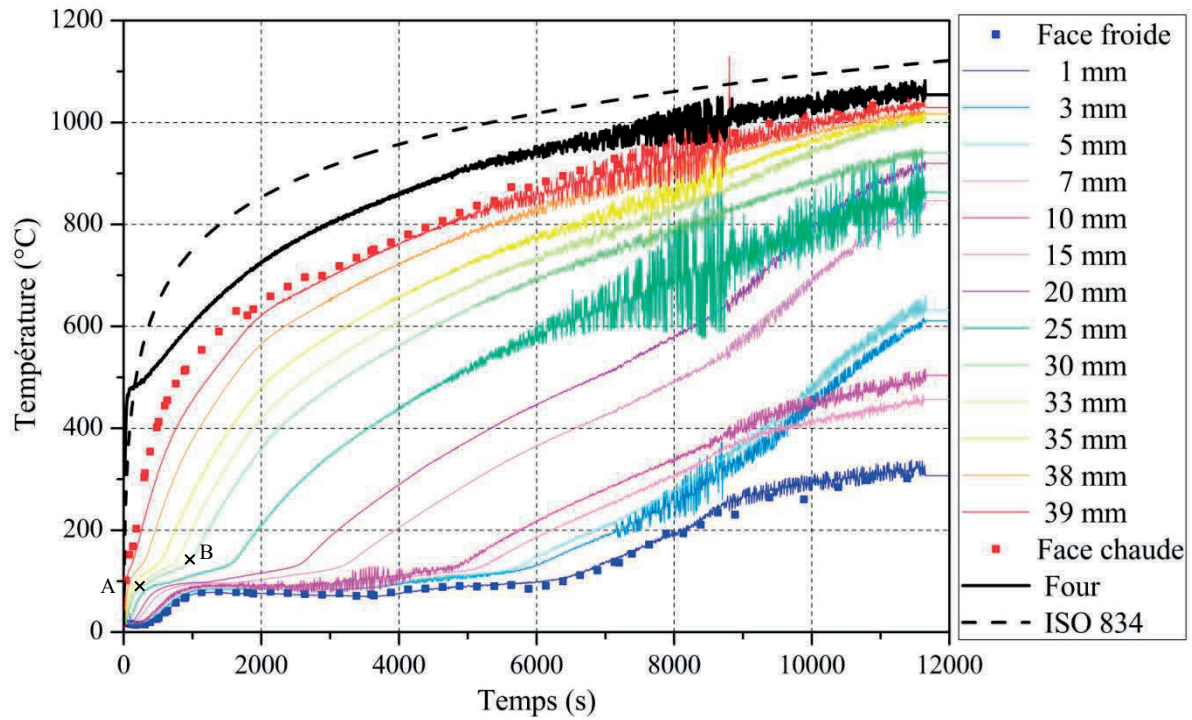


Figure V-2 : Distribution de la température au sein d'une plaque de plâtre de 40 mm pour un essai de 240 minutes et une implantation de thermocouples perpendiculaire au flux. La position des capteurs a pour référence la face froide [51].

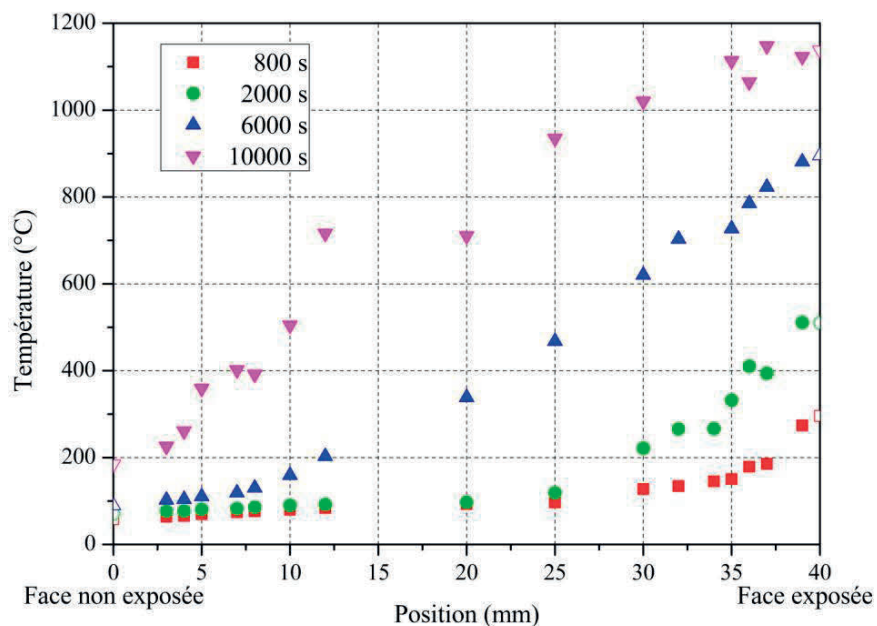


Figure V-3 : Distribution de la température le long de l'épaisseur de la plaque à différents instants.

Malgré ces aléas locaux de mesures qui restent détectables par multiplication des capteurs au sein de la plaque, chaque signal enregistré permet d'identifier différents phénomènes caractéristiques de la protection, notamment les temps de début et de fin de déshydratation. Au voisinage de la face chaude, ces instants caractéristiques sont identifiables par les ruptures de pente notées A et B sur la Figure V-2. Au voisinage de la face froide, l'effet de l'avancement des réactions du gypse depuis la face exposée vers la face non exposée du panneau se distingue très nettement par le blocage de l'élévation de température jusqu'à ce que le front de déshydratation parvienne à la face froide. Cette conséquence macroscopique est détaillée sur la Figure V-4 par la représentation de la température de la face froide. Néanmoins, après 3650 s la température quitte un premier palier à 70°C pour ensuite se stabiliser à 90°C. Cette distinction en deux paliers est due à la quantité de gypse et d'hémihydrate encore disponibles à mesure de la consommation de la chaleur latente. Cette notion est abordée en détail au paragraphe V.1.2.2.

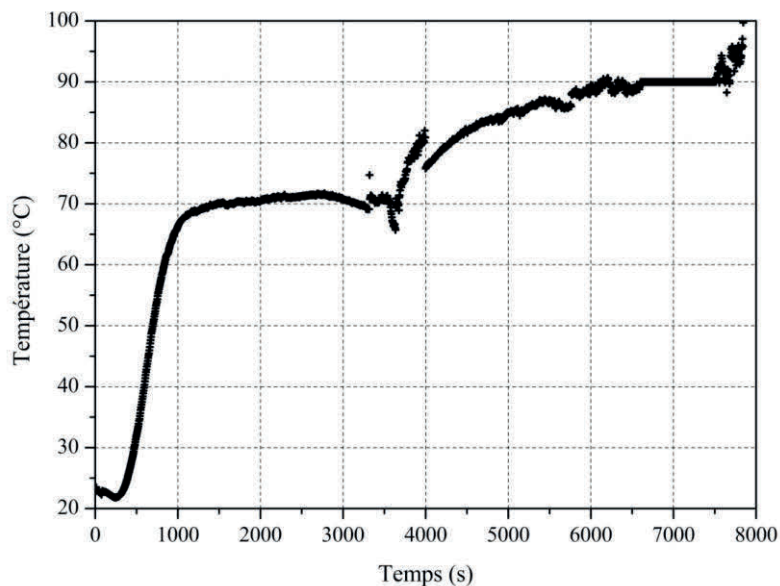


Figure V-4 : Détail de la protection thermique par effet de chaleur latente. Stabilisation de la température de face froide pendant la période de déshydratation du panneau.

Pour l'ensemble des capteurs, les couples (temps caractéristiques ; position entre la face froide et la face chaude) pour les points A et B sont présentés sur la Figure V-5.

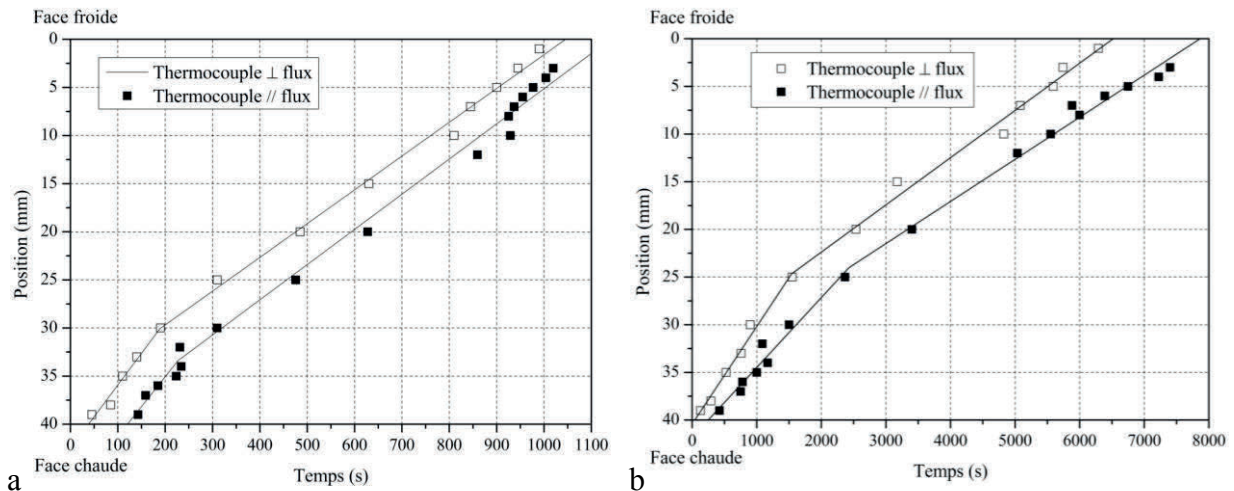


Figure V-5 : Etude du début (a) et de la fin (b) de déshydratation pour les différentes positions, dans les deux configurations de mesures. Les signes \perp et $//$ sont utilisés pour désigner l'implantation perpendiculaire ou parallèle des thermocouples.

Ces courbes soulignent la similarité des signaux indépendamment de la configuration de mesures. L'écart entre les mesures est associé aux différences entre les rampes de chauffe. La vitesse de propagation du front de déshydratation semble évoluée suivant deux cinétiques distinctes, chacune associée à une épaisseur propre. Cette décomposition en deux zones linéaires est certainement dictée par le protocole retenu pour la réalisation des essais. En effet, la vitesse de propagation du front de déshydratation est, par référence à la micro-échelle, conditionnée par le taux de chauffe imposé. Or, avec le banc d'essai utilisé, le début de la courbe ISO 834 est réalisé par le dépôt rapide de l'échantillon sur le four préchauffé à 750°C qui reprend alors sa chauffe normale, la chauffe imposée en face chaude présente une brusque transition. Celle-ci semble se propager dans les premiers millimètres de la plaque, influant fortement le taux de chauffe local dans cette épaisseur. La transition détectée à environ 300 s, pour le début de la déshydratation (point A), semble conditionnée par le taux de chauffe comme tend à le confirmer la Figure V-6. Cette épaisseur représente l'épaisseur minimale nécessaire pour atténuer, par consommation de chaleur latente, les sollicitations thermiques exercées sur une des faces.

Les vitesses de propagation du front de déshydratation peuvent être calculées et sont présentées dans le Tableau V-1. Cette vitesse dépend de l'altitude au sein de la plaque. Une épaisseur limite conditionne cette propagation, elle est de $21 \pm 1,5$ mm au début et de $24,3 \pm 0,5$ mm à la fin. Au voisinage de la face froide, la vitesse est divisée par 2. De plus, la vitesse de propagation du début de réaction est d'un ordre de grandeur supérieur à celle de la fin de réaction. Ces ralentissements procurent au panneau ses propriétés protectrices.

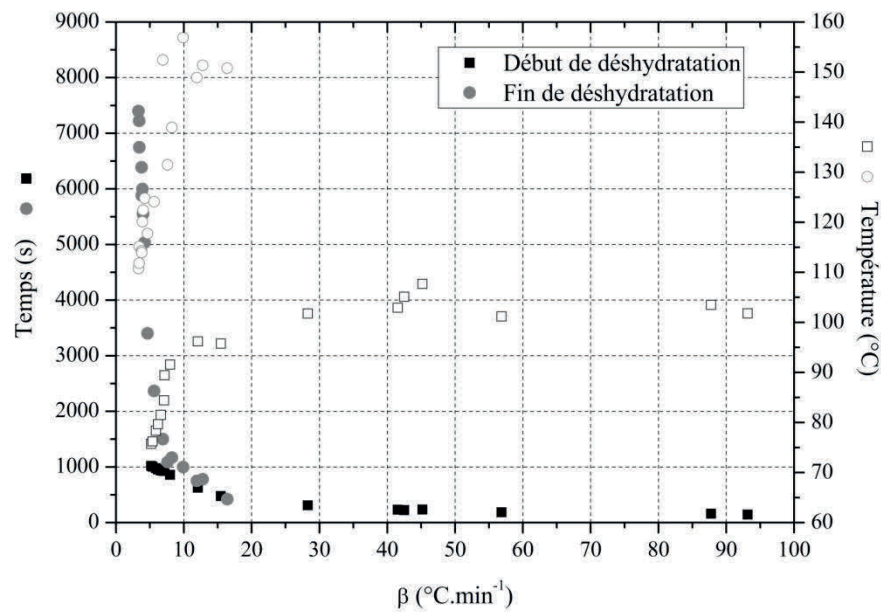


Figure V-6 : Evolution du temps et de la température du début et de la fin de déshydratation en fonction de la rampe de chauffe locale.

Tableau V-1 : Vitesse de propagation (10^{-6} m.s^{-1}) du début et de la fin de déshydratation en fonction de la position et de la configuration expérimentale. La face froide est la référence de l'épaisseur.

	Instrumentation parallèle au flux		Instrumentation perpendiculaire au flux	
	Début	Fin	Début	Fin
Face froide	36,7	4,4	35,1	4,2
Face chaude	61,8	7,3	65,9	10,2

L'ensemble de ces données a permis de fiabiliser et de valider les protocoles de suivi thermique mis en place. Cependant, le positionnement des capteurs en cours d'essai reste un point à améliorer.

V.1.1.2 Zone de convection au droit de la face froide

La zone de convection est instrumentée de capteurs le long d'un axe perpendiculaire au plan de la plaque sur une hauteur de deux mètres. L'évolution de la température et de l'humidité relative le long de cet axe en fonction du temps est présentée sur la Figure V-7 ; pour chaque altitude, la température et l'humidité retenues correspondent à la valeur moyenne calculée sur une période de 2 minutes.

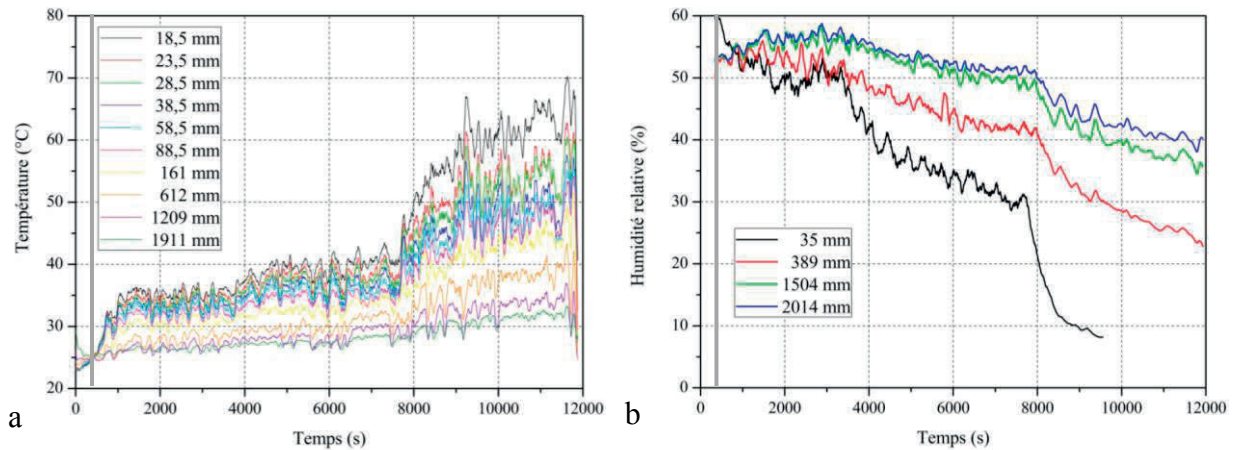


Figure V-7 : Evolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) au cours du temps dans la zone de convection. La position de référence est la face froide de la plaque. Le trait gris à 350 s correspond à la mise en place de la canne de mesure de température et d'humidité relative.

Les signaux obtenus sont bruités car perturbés par les flux de chaleur, une tendance peut néanmoins être mise en avant.

Sur la Figure V-7a, on distingue très nettement deux types de signatures en température. Pour les capteurs situés en proche paroi et jusqu'à une distance de 161 mm, l'évolution de la température au cours du temps est similaire au signal de température en face froide. Tandis qu'au loin, la température est beaucoup moins influencée par l'apport de chaleur. Pour différents instants au cours de l'essai, la distribution de la température et de l'humidité relative depuis la paroi sont présentées sur les Figure V-8a et b. Sur la Figure V-8a, on distingue nettement la zone en proche paroi, caractérisée par un fort gradient thermique propre à la présence d'une couche limite thermique et une zone au loin où la température tend vers une valeur stabilisée.

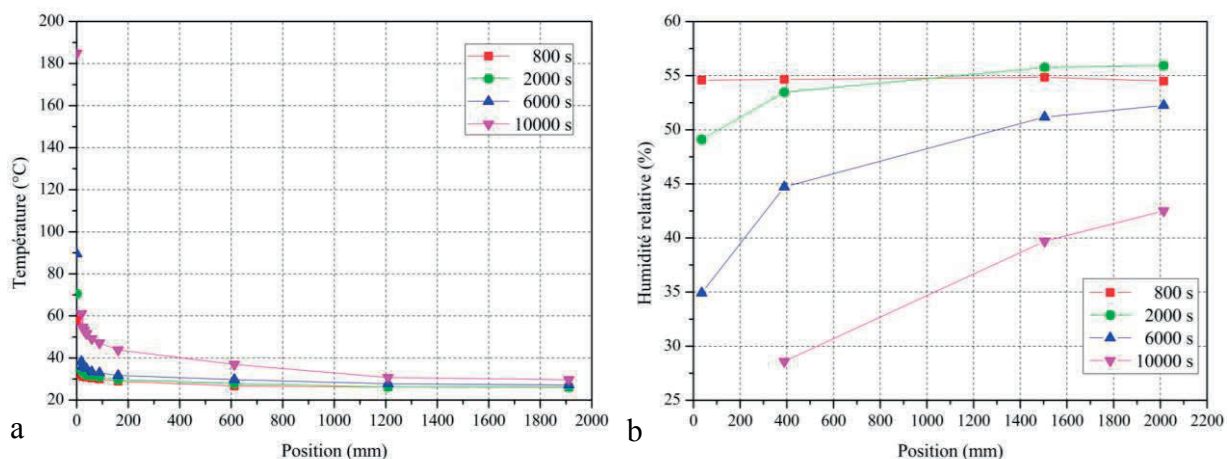


Figure V-8 : Gradients thermique (a) et hydrique (b) dans la zone de convection à différents instants.

L'humidité relative est initialement de 60 % dans la pièce. Lorsque la canne supportant les capteurs est mise en place, elle diminue à 55 %. Le milieu s'est asséché dans la colonne de convection. Pour la sonde située à proximité de la face froide, le signal montre une décroissance quasi continue jusqu'à 1700s. Le processus de déshydratation a alors commencé, prenant place en face chaude, mais la vapeur d'eau présente n'a pas atteint la face froide. Au-delà de 1700 s et jusqu'à 7000 s, le signal d'humidité relative est stabilisé sur un palier à 50 %. Durant cette période, le processus de déshydratation de la plaque est en cours et de l'eau de structure est libérée sous forme de vapeur. Il semble qu'à partir de 1700 s, la vapeur d'eau migre jusqu'en face froide et permet de maintenir le niveau d'humidité relative. Ensuite, pendant le second palier de température, l'humidité relative décroît et atteint 0 % à la fin du palier, l'apport d'eau par le milieu est fortement diminué car celui-ci se trouve en phase hémihydrate. Pour des temps supérieurs à 7800 s, l'humidité relative ne fait que décroître, le milieu voit sa température augmenter et s'assèche, il n'y a plus d'apport de vapeur d'eau. On se situe à la fin de la déshydratation du matériau. Comme pour la température, un gradient se met en place (Figure V-8b). L'intégralité de la colonne de convection s'assèche.

Tant que la face froide du matériau se trouve sur le palier de chaleur latente ($t < 7800$ s), le milieu environnant est faiblement affecté.

V.1.1.3 Carte de température surfacique de la face froide.

La face non sollicitée de la plaque est visualisée par imagerie infrarouge tout au long de l'essai. Ces images permettent de visualiser les transferts thermiques surfaciques soulignant notamment l'apparition de fissures, de défauts qui ne sont pas toujours détectables à l'œil nu. La Figure V-9 présente l'évolution du flux thermique de la face froide à différents instants. On observe un flux radiatif homogène sur l'ensemble de la face froide jusqu'à 7000 s. Des fissurations apparaissent alors et se propagent de part et d'autre de la plaque. Les premières fissures apparaissent vers 7800 s, au centre de la plaque. Néanmoins, le flux reste homogène dans les zones non fissurées. Ces images confirment l'hypothèse d'un transfert unidirectionnel de la chaleur au sein du matériau en particulier dans la zone non endommagée. Dès lors que le matériau est face à la fissuration, ses propriétés en sont modifiées. Ces images permettent également de visualiser le positionnement des thermocouples. Certains d'entre eux se révèlent être situés au niveau de fissures ce qui explique la dérive des signaux de température.

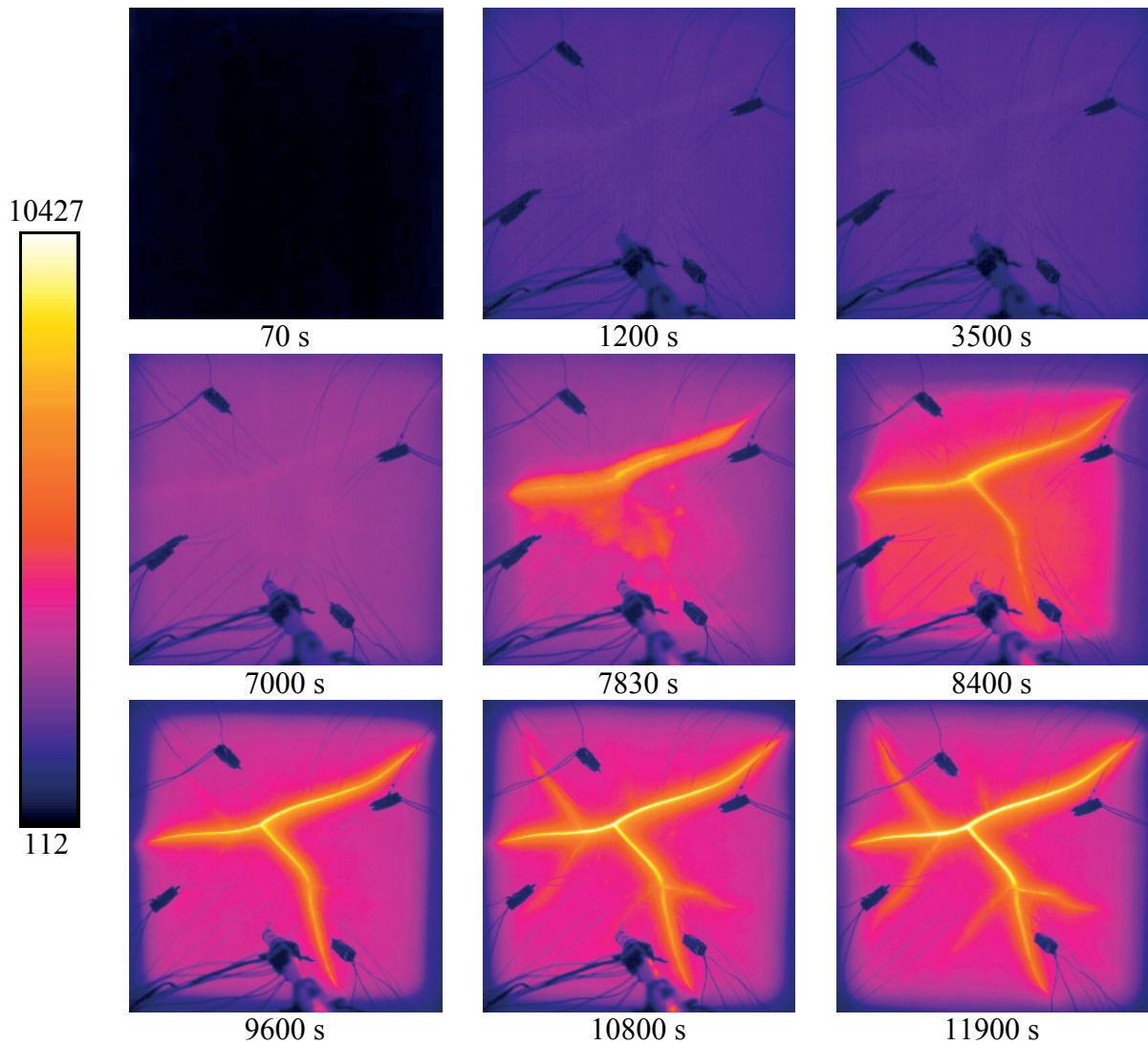


Figure V-9 : Evolution du flux thermique radiatif ($\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$) en face froide pour différents temps caractéristiques.

La Figure V-10 représente l'évolution du flux thermique moyen de la face froide au centre de la plaque. La courbe noire représente l'évolution du flux au centre de la plaque sans distinction particulière alors que la courbe rouge représente l'évolution du flux au centre de la plaque dans une zone non endommagée.

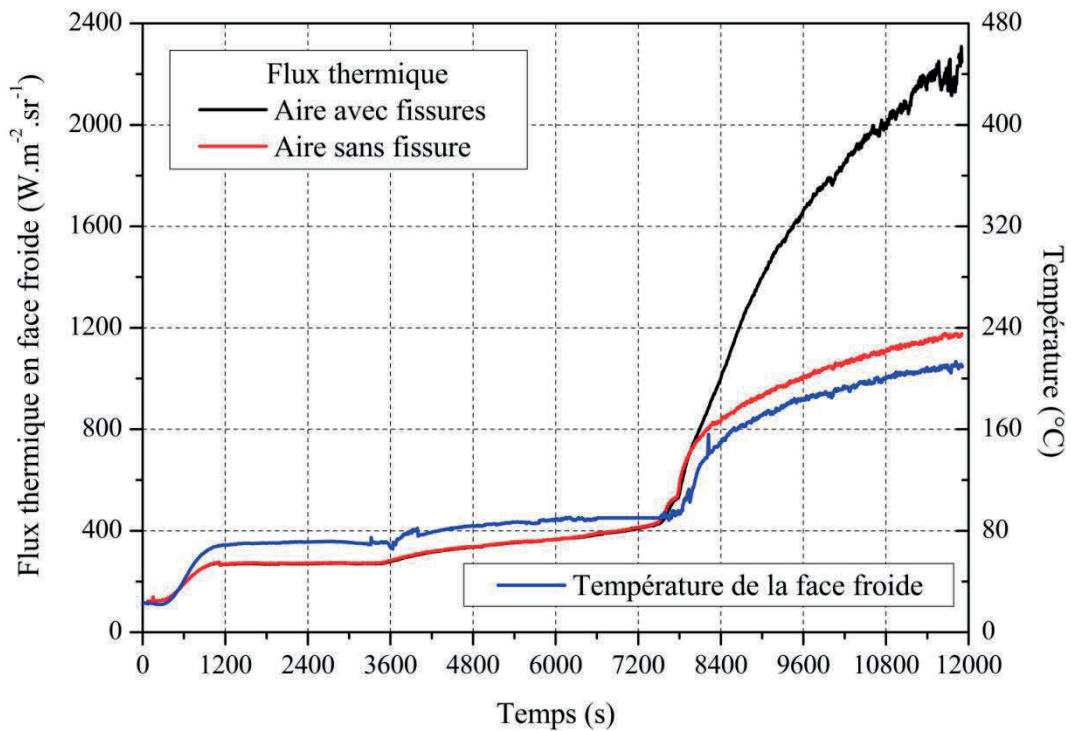


Figure V-10 : Evolution de la température de face froide et du flux thermique moyen au centre de la plaque au cours du temps. Deux zones d'études sont considérées, une présentant des fissures et une non altérée.

Dans un premier temps, les aires traitées ont un flux thermique moyen identique. Les signaux se distinguent à partir de 7500 s et divergent au-delà de 7960 s. Cette différence est due à la présence de fissures dans l'aire d'étude qui entraînent une augmentation non négligeable du flux. La part du flux liée à la présence de fissures est d'autant plus grande que les fissures croissent. L'évolution du flux pour la zone non fissurée est similaire à celle de la température en face froide calculée. La comparaison des signaux de flux suggèrent donc que la zone fissurée ne laisse pas entrevoir de fuites thermiques avant la fin du palier de chaleur latente.

Connaissant le flux thermique moyen et la température de paroi en face froide à chaque instant, une loi de passage entre ces grandeurs est construite et ce sans avoir recours à la loi d'étalonnage de la caméra. Les images infrarouges peuvent donc être transformées en carte de températures surfaciques comme le présente la Figure V-11.

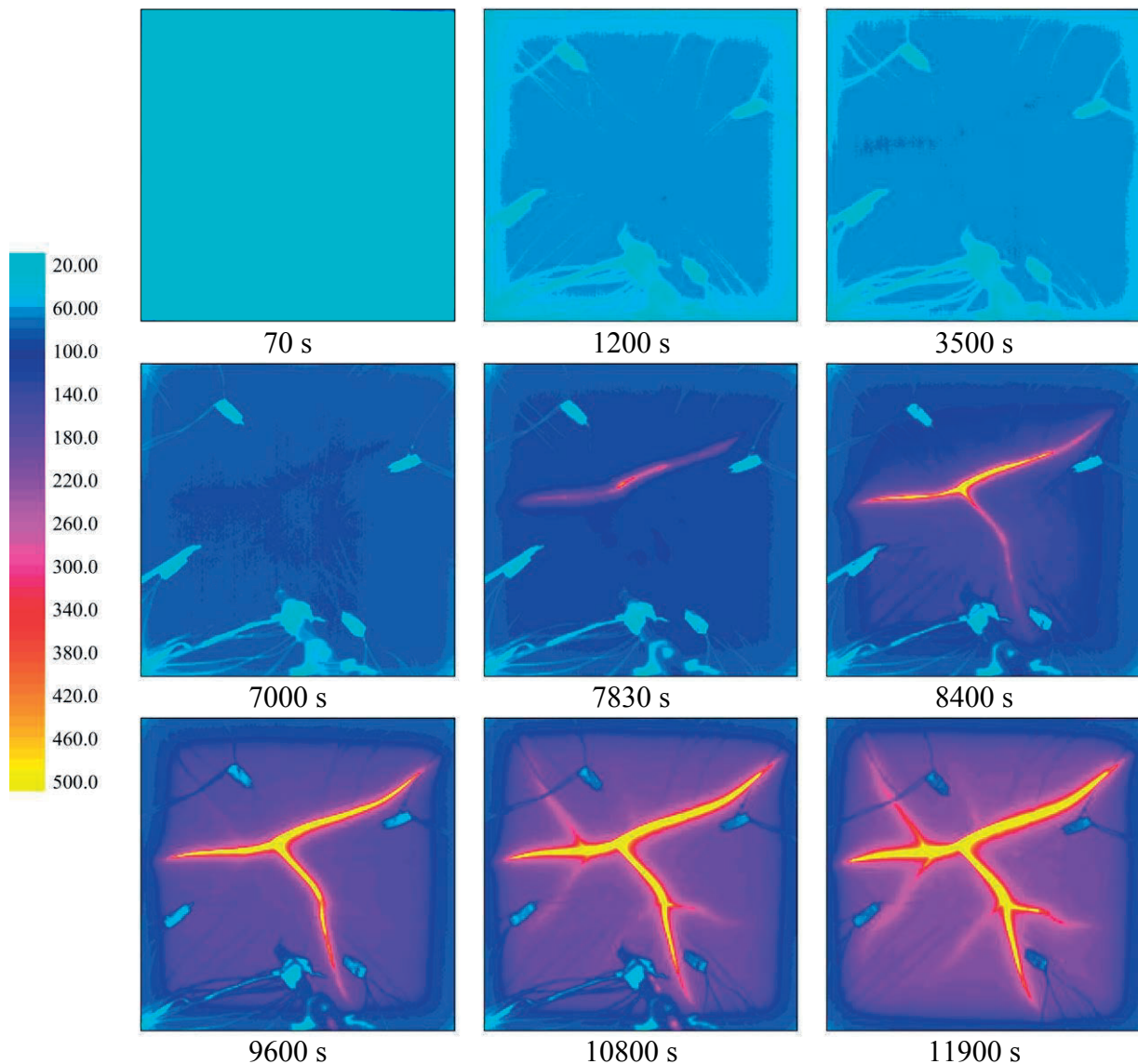


Figure V-11 : Cartes de températures surfaciques en face froide pour différents temps caractéristiques.

Ces cartes permettent d'avoir accès directement aux températures moyenne et locale du matériau qui sont des grandeurs étudiées pour caractériser la résistance au feu du matériau.

Cette technique de mesure non intrusive permet d'étudier les hétérogénéités surfaciques et la température surfacique.

V.1.2 Transferts hydrique et chimique

De par la nature du produit étudié, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou plâtre pris, le transfert chimique conditionne en grande partie le transfert hydrique bien que celui-ci soit modifié initialement par l'humidité relative de l'échantillon au début de l'essai et la quantité d'eau pouvant être adsorbée à la fin de l'essai et après découpe. Ces deux phénomènes sont tout de même étudiés séparément dans un premier temps.

L'étude des transferts hydrique et chimique est réalisée sur la partie centrale des plaques découpées suivant l'épaisseur. Pour les essais réalisés au cours de précédents travaux, les plaques sont découpées avec une épaisseur constante de 5 mm, alors que pour ceux réalisés au cours de ces travaux, l'épaisseur est réduite à 4 mm. Les mesures de teneur en eau combinaient auparavant des essais de déshydratation à 200°C et des analyses par diffraction des rayons X. Aujourd'hui, la mesure de teneur en eau par déshydratation à 200°C est remplacée par une analyse thermique. Celle-ci est plus complète : elle permet notamment de distinguer la nature de l'eau en présence, d'identifier et de quantifier les différentes réactions chimiques prenant place. Sur l'aspect chimique, l'étude sera menée essentiellement sur les changements de phases du gypse qui conditionnent fortement les propriétés du plâtre pris en condition incendie.

V.1.2.1 Transfert hydrique

L'évolution spatiale de la teneur en eau globale, sans distinction de la nature de l'eau est présentée sur Figure V-12 pour les différents temps d'exposition étudiés.

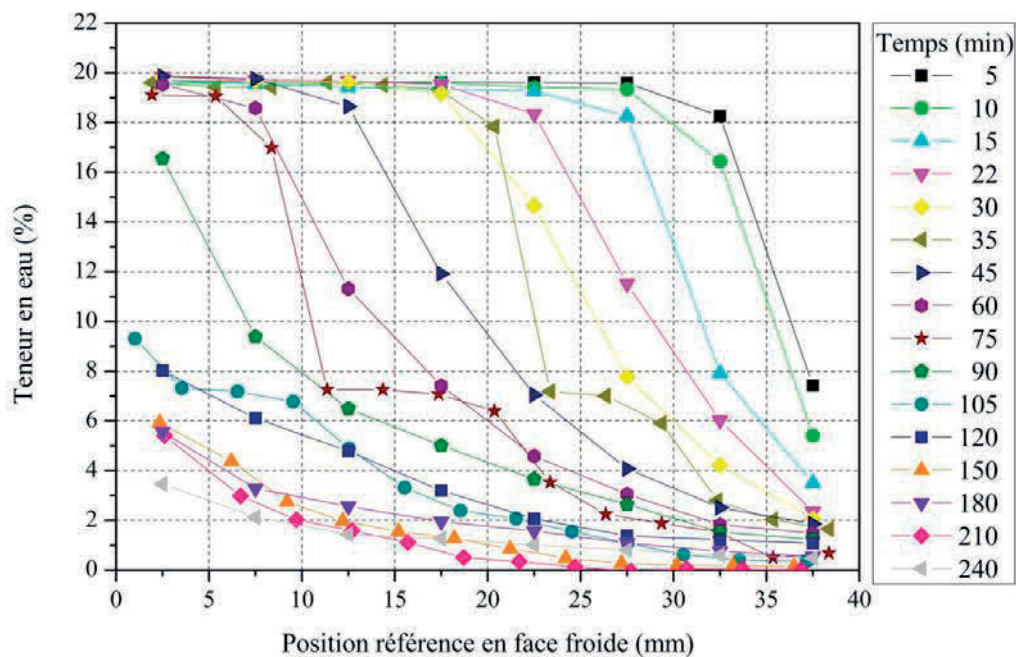


Figure V-12 : Distribution de la teneur en eau suivant l'épaisseur de la plaque après différents temps d'exposition à une élévation de température de type ISO 4.

La teneur en eau moyenne du matériau sain est de $19,6 \pm 0,2$ %. Après un essai de 5 minutes, la teneur en eau diminue considérablement au niveau de la face exposée : le matériau se déshydrate. Ce front de déshydratation se propage de la face chaude (40 mm) vers la face froide (0 mm) au cours du temps. Le processus prend place en deux étapes consécutives comme permet de le distinguer le palier de teneur en eau à 7,2 % ainsi que la différence entre les ruptures de pentes avant et après ce palier. Ce phénomène a déjà été identifié par Mélinge *et al.* [48]. La première étape de déshydratation, pour des teneurs en eau comprises entre 19,6

et 7, % s'apparente à la déshydratation du gypse en hémihydrate. Le palier à 7, % est caractéristique de la prédominance de l'hémihydrate dans le système. La seconde étape, pour des teneurs en eau inférieures à 7, % s'apparente à un processus de diffusion lié au changement de phases de l'hémihydrate en anhydrite III puis anhydrite II. On remarque qu'une quantité d'eau résiduelle est toujours mesurée. Celle-ci est due à la présence de vapeur d'eau dans les pores qui peut être adsorbée par le système (cf chapitre III).

D'un point de vue méthodologie, ces résultats soulignent l'importance de l'épaisseur de découpe choisie. En effet, un maillage plus fin permet de travailler sur des gradients de température plus faibles, diminuant ainsi la différence de teneur en eau au sein de l'épaisseur considérée et permettant de mieux découpler les différents mécanismes entrant en jeu. Néanmoins, une épaisseur minimale de 3 mm est retenue afin de pouvoir réaliser des mesures de porosité.

V.1.2.2 Transfert chimique

L'évolution chimique des phases du système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est étudiée par DRX et analyses thermiques lorsque les données sont disponibles. Pour un essai de 35 minutes, les données DRX et ATD/ATG sont présentées sur les Figure V-13 et Figure V-14 respectivement.

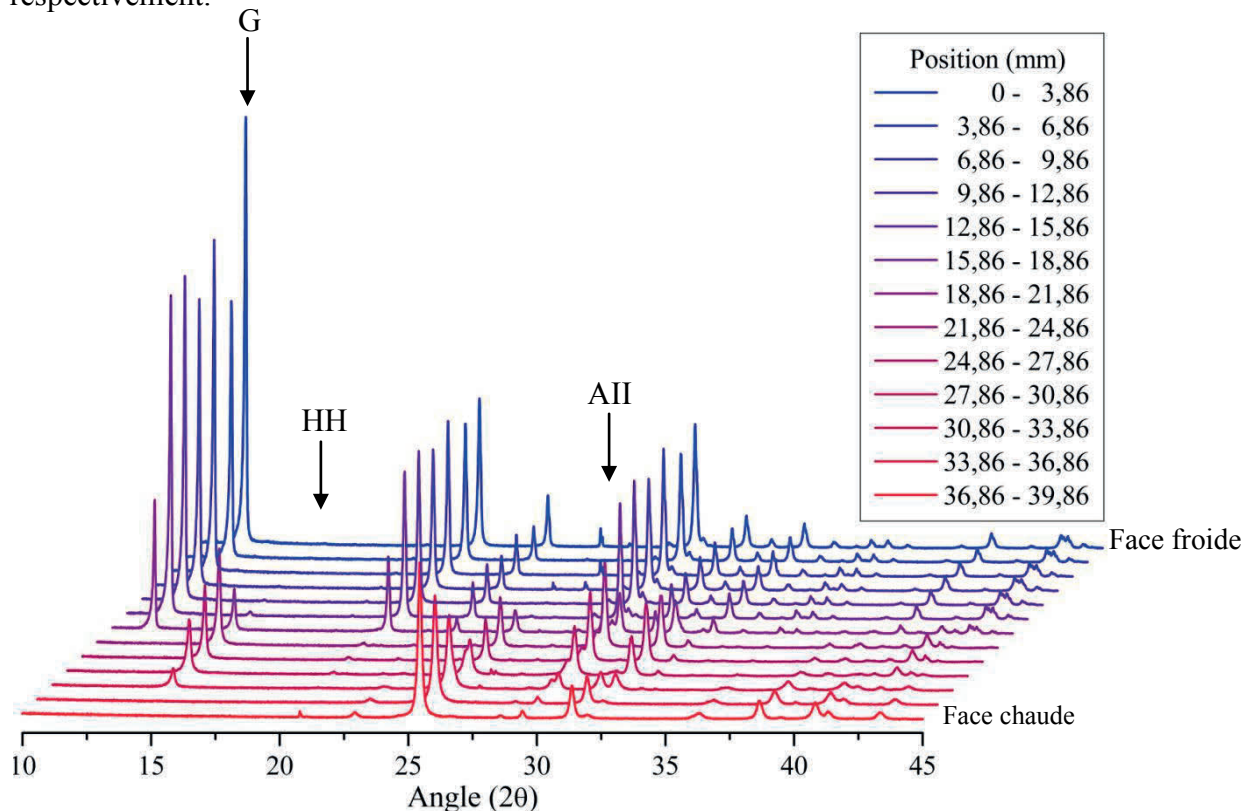


Figure V-13 : Diffractogrammes enregistrés après 5 minutes d'essai le long de l'épaisseur de la plaque, la position 0 est la face froide. Les flèches indiquent les principaux pics de diffraction du gypse (G), de l'hémihydrate (HH) et de l'anhydrite II (AII).

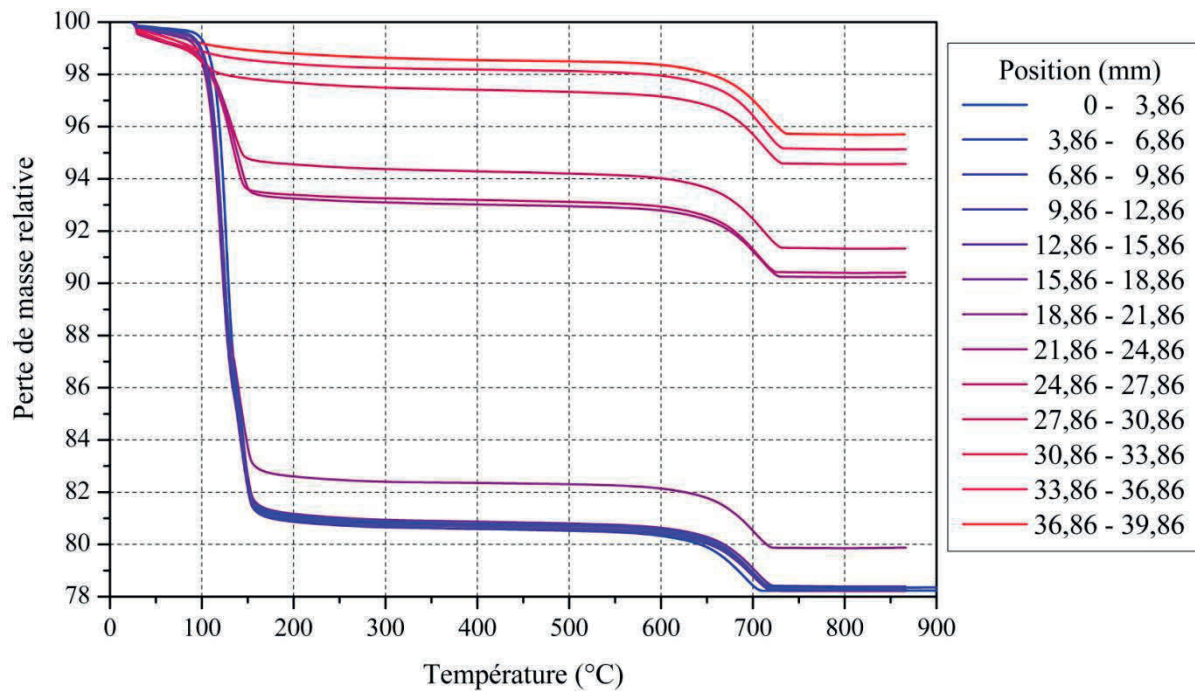


Figure V-14 : Analyses thermogravimétriques d'une plaque de plâtre pris de 40 mm après 5 minutes de sollicitation thermique (ISO 4) sur une des faces, le long de l'épaisseur de la plaque, la référence de position est la face non exposée.

Sur la Figure V-13, on observe la diminution de la quantité de gypse avec la distance à la face froide (0 mm) qui laisse place à l'hémihydrate puis à l'anhydrite II en face chaude (40 mm).

Sur la Figure V-14, la perte de masse initiale en face froide mesurée par analyses thermiques est de 19,6 %. Cette perte de masse est similaire à celle mesurée à la micro-échelle pour du plâtre. Cette valeur diminue en s'éloignant de la face froide, diminuant alors la proportion de gypse contenue dans la tranche considérée. Elle atteint un palier à 6,5 % qui est la perte de masse mesurée lorsque nous sommes en présence d'hémihydrate seul. Cette perte de masse décroît alors jusqu'à ne plus marquer de palier aux alentours de 100°C. Cependant, une perte de masse continue persiste, représentative de l'eau adsorbée présente dans le système. Nous nous trouvons ici dans la situation décrite dans le chapitre IV, le système absorbe de l'eau lors du refroidissement, ce qui permet d'expliquer la teneur en eau résiduelle mesurée lorsque le système est constitué uniquement de phases anhydres.

La composition déterminée pour chacune de ces tranches par DRX, et par ATD/ATG est présentée dans le Tableau V-2. La teneur en eau globale ainsi que la température moyenne et celle des extrema y sont présentées. Ces données sont représentées sur la Figure V-15.

Tableau V-2 : Composition d'une plaque de plâtre, dont une des faces a été exposée à une élévation de température de type incendie (ISO 834) pendant une durée de 35 minutes, suivant l'altitude considérée déterminée par analyses thermiques et diffraction des rayons X. G, HH et AII signifient gypse, hémihydrate et anhydrite II respectivement. La teneur en eau globale et adsorbée ainsi que les températures minimales, maximales et moyennes de la couche considérée sont également indiquées. La position 0 correspond à la face froide.

Epaisseur (mm)	Température (°C)			Teneur en eau (%)		Composition (%)					
						ATD-ATG			DRX		
	min	max	moy	globale	adsorbée	G	HH	AII	G	HH	AII
0 - 3,86	74,9	82,8	78,8	19,61	0,50	100	0	0	100	0	0
3,86 - 6,86	82,8	88,9	85,9	19,42	0,54	98,68	1,32	0	100	0	0
6,86 - 9,86	88,9	95,1	92,0	19,42	0,83	99,96	0,04	0	100	0	0
9,86 - 12,86	95,1	101,2	98,2	19,60	0,73	99,21	0,79	0	100	0	0
12,86 - 15,86	101,3	107,4	104,3	19,51	0,84	99,50	0,50	0	100	0	0
15,86 - 18,86	107,4	113,6	110,5	19,33	0,60	98,09	1,91	0	99,58	0,42	0
18,86 - 21,86	113,6	154,9	125,1	17,84	0,64	87,40	12,60	0	89,37	10,63	0
21,86 - 24,86	154,9	234,3	194,6	7,18	1,01	2,65	97,35	0	0	100	0
24,86 - 27,86	234,3	313,8	274,1	7,01	1,01	0,96	99,04	0	0	97,37	2,63
27,86 - 30,86	313,8	393,3	353,5	5,91	0,87	0	85,62	14,38	0	81,58	18,42
30,86 - 33,86	393,3	472,8	433,0	2,79	1,26	0	22,42	77,58	0	24,57	75,43
33,86 - 36,86	472,8	552,2	512,5	2,02	2,02	0	0	100	0	0	100
36,86 - 39,86	552,2	631,7	592,1	1,65	1,65	0	0	100	0	0	100

Les deux techniques présentent une évolution similaire de la proportion de chacune phases du système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, bien que pouvant être quantitativement différente. La différence de certaines mesures est due d'une part à la technique de caractérisation retenue. En effet, en fonction de la cristallinité des phases étudiées, la détection d'une phase par diffraction des rayons X peut être difficile pour des proportions inférieures à 5 % ce qui correspond à une erreur massique comprise entre 4 et 6 % en fonction des phases étudiées. D'autre part, le gradient de température au sein de l'épaisseur considérée ainsi que le fait que nous ne travaillons pas sur le même fragment peuvent expliquer la différence de compositions.

La proportion de chacune de ces phases est en adéquation avec les mesures de teneur en eau globale. Cependant, pour des températures supérieures à 450°C, bien que le système soit constitué uniquement de phase anhydre, une teneur en eau résiduelle (≈ 2 %) est toujours mesurée. Cette mesure est due à l'adsorption d'eau par le système pendant son refroidissement : celle-ci provenant soit du réseau poreux, soit de l'air ambiant dans lequel les échantillons sont conditionnés après découpe pour stockage. Ces résultats confirment que le palier de teneur en eau à 7,2 %, Figure V-12, est dû à la présence de l'hémihydrate, et que chaque étape de déshydratation est liée à un changement structural.

Si l'on tient maintenant compte de l'évolution des différentes phases par rapport à la température locale mesurée, on remarque que les changements de phases ont lieu à des températures similaires à celles mesurées à la micro-échelle.

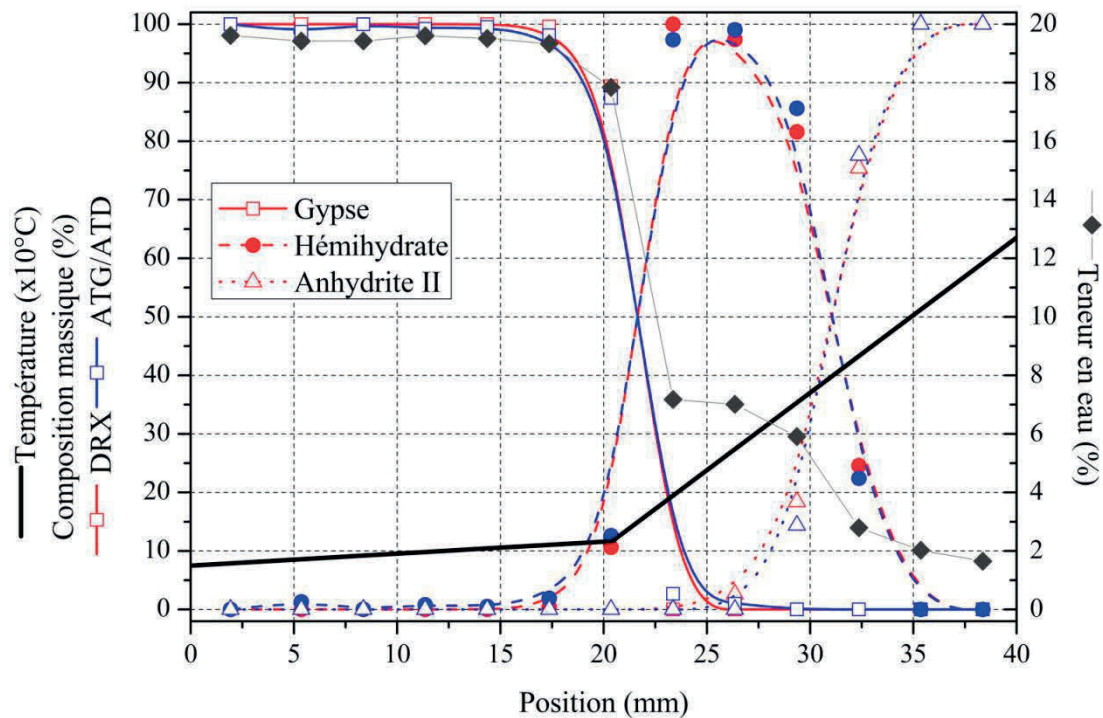


Figure V-15 : Evolution de la composition massique au sein de l'épaisseur d'une plaque de plâtre exposée à une élévation de température pendant 35 minutes sur une des faces (40 mm). Les symboles en noir représentent les résultats obtenus par DRX alors que ceux en gris sont obtenus par ATG/ATD.

Cette étude est réalisée à chaque temps t considéré permettant de suivre les différents changements de phases au cours du temps suivant l'épaisseur de la plaque (Figure V-16). Les changements de phases successifs qui se propagent de la face chaude vers la face froide sont clairement identifiés. Seul l'essai à 40 minutes ne semble pas cohérent avec l'ensemble des mesures. L'échantillon a pu être découpé dans une partie excentrée ou bien la rampe de chauffe est sensiblement différente.

Les changements de phases observés se déroulent de manière similaire à ceux mis en avant par Mélinge *et al.* [48]. Cependant, les compositions diffèrent, la quantité d'hémihydrate étant toujours plus faible pour les travaux menés dans cette étude. Cette différence vient de la considération de l'eau adsorbée qui entre dans le bilan massique mais ne doit pas être considérée pour déterminer la composition relative des phases de sulfate de calcium. De plus, le fait de travailler avec une découpe plus fine permet une meilleure identification des phénomènes.

Comportement à l'échelle macroscopique Caractérisation à l'échelle d'un élément de structure soumis à une élévation de température de type incendie

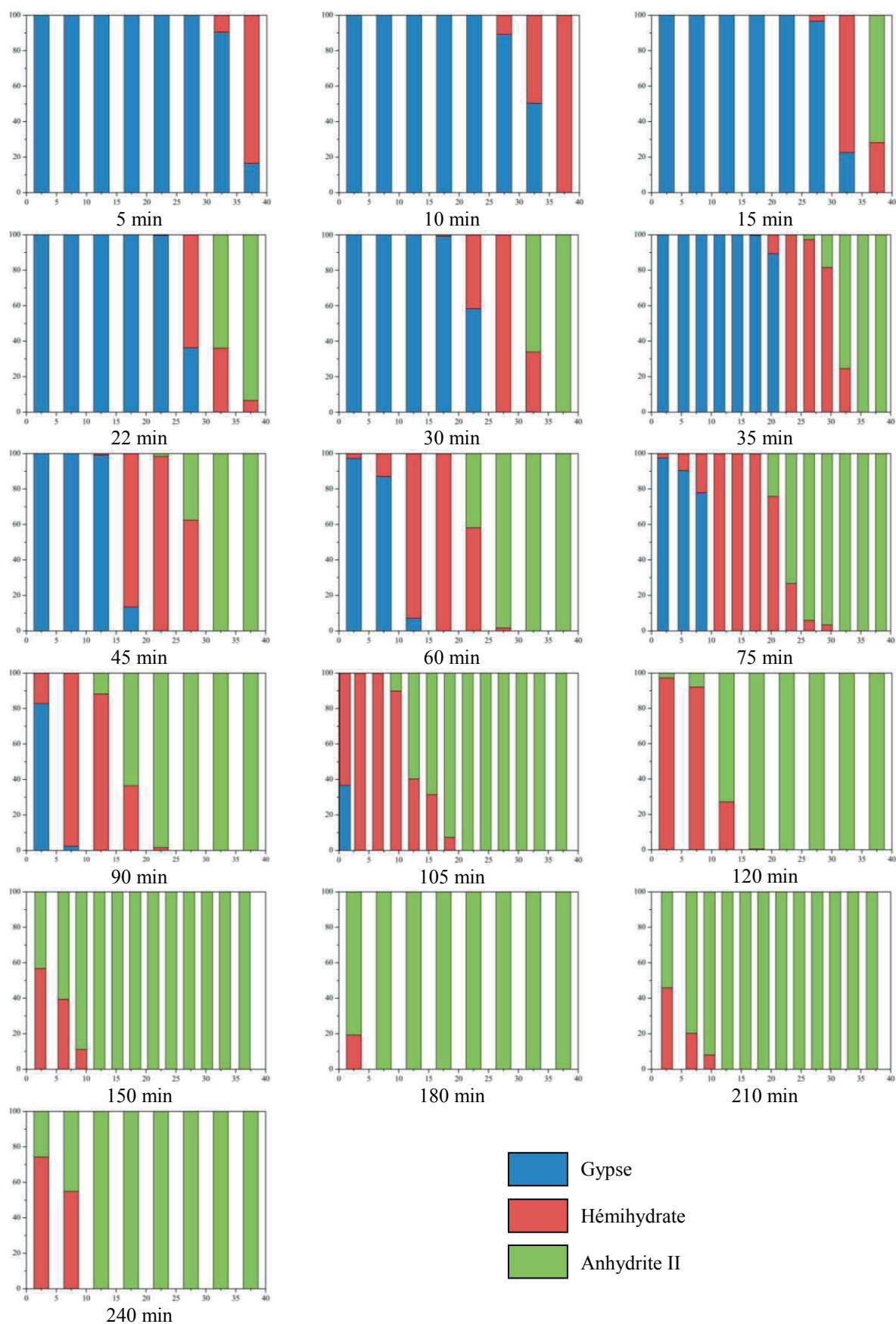


Figure V-16 : Evolution de la proportion des phases de sulfate de calcium en fonction de la position entre la face chaude et la face froide au cours du temps. La référence de position est la face froide.

V.1.2.3 Transfert thermo-hydro-chimique

Les résultats présentés soulignent la corrélation entre l'état hydrique du système, les changements de phases et la température locale. L'évolution de la composition chimique moyenne en fonction de la température est présentée sur la Figure V-17.

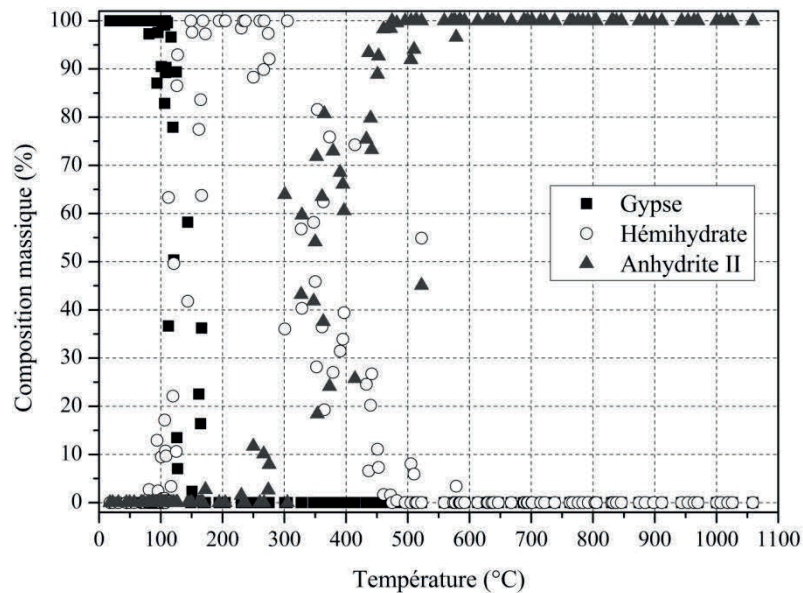


Figure V-17 : Composition chimique moyenne calculée en fonction de la température moyenne sur une tranche donnée.

Les changements de phases sont contrôlés par la température locale. La déshydratation du gypse a lieu entre 0 et 100°C, et l'anhydrite II est obtenue pour des températures comprises entre 250 et 450°C. Ces intervalles de températures réactionnelles sont identiques à ceux observés à la micro-échelle.

Les teneurs en eau obtenues expérimentalement et calculées en considérant un matériau composé de sulfate de calcium à 89,5 % sont présentées sur la Figure V-18.

Ces résultats présentent l'interdépendance chimique et hydrique du système. A température ambiante, il existe une différence de 1 % entre la teneur en eau réelle et celle calculée. Cette différence persiste avec l'augmentation de la température et s'accroît. Celle-ci est due à la non considération de l'eau adsorbée qui peut entraîner une différence allant jusqu'à 7 %. L'évolution de la teneur en eau en fonction de la température est similaire au bilan massique réalisé sur les cylindres à froid à la méso-échelle. Nous sommes ici en présence d'un pseudo-test thermogravimétrique à froid. En effet, le palier à 7, % n'est pas dû à une influence de la micro-échelle comme le supposait Mélinge *et al.* [48], il est dû à la conversion de l'anhydrite III en hémihydrate et de ce fait permet de suivre la conversion anhydrite III-anhydrite II à chaud. De plus, certains décalages observés peuvent s'expliquer par la prise en compte d'une température moyenne.

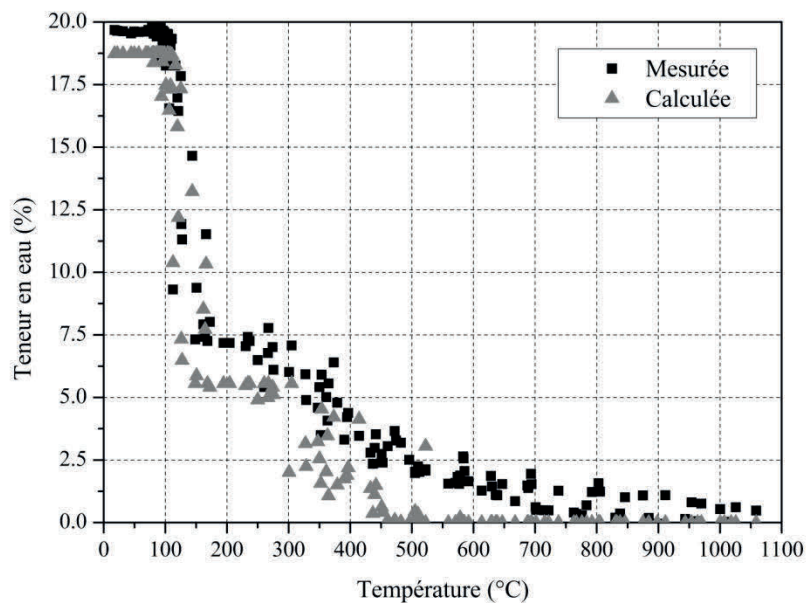


Figure V-18 : Teneur en eau mesurée et calculée d'après la composition en fonction de la température moyenne de la section considérée.

V.1.2.4 Suivi massique

Ces données tendent à montrer qu'il n'existe pas d'effet d'échelle et que le comportement thermique observé à la micro-échelle suffit à expliquer celui à la macro-échelle. Il convient alors de montrer, comme nous avons pu l'étudier à la méso-échelle que l'évolution massique serait entièrement gouvernée par l'évolution chimique et donc par la connaissance de la température.

Le suivi massique des plaques en fonction du temps d'exposition est réalisé de manière discontinue. La Figure V-19 présente l'évolution relative de la masse en fonction du temps d'exposition. Celle-ci permet de mettre en avant deux étapes. Dans un premier temps, la masse diminue de manière continue avec le temps jusqu'à 150 minutes. Puis, pour des temps plus longs, la masse tend à se stabiliser vers une valeur minimale de 78,5 %, ce qui est de l'ordre de grandeur de la perte de masse obtenue à la micro-échelle par analyse thermogravimétrique pour cette composition, après transformation successive du gypse en hémihydrate, en anhydrite III puis en anhydrite II, et décarbonatation de la calcite. L'ensemble du matériau semble alors s'être décomposé. Le signal de température en face froide confirme que toute la plaque est déshydratée, il reste cependant un peu de calcite ce qui explique cette faible variation de la masse.

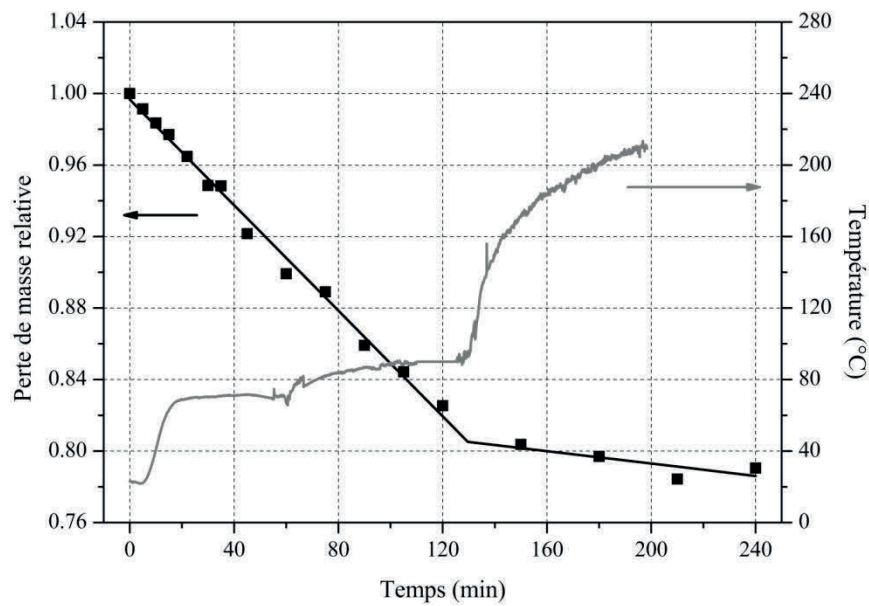


Figure V-19 : Variation relative de la masse d'une plaque de plâtre en fonction du temps d'exposition à une condition de température de type incendie (ISO 4) pendant 4h. Tests de plaques de 550 x 550 mm² et 40 mm d'épaisseur pour un mélange de plâtre β et d'eau (E/P = 0,65).

Pour les différents temps caractéristiques étudiés, la composition de chaque tranche d'épaisseur, e_i , est connue. Une perte de masse, m_i , peut alors y être associée. En considérant qu'à une altitude donnée, la totalité de la surface possède la même composition chimique (approche 1D), on définit la perte de masse totale de la plaque, Δm , par l'équation (V-1).

$$m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n e_i} \sum_{i=1}^n e_i m_i \quad (V-1)$$

Où, n est le nombre de tranches,
 i est l'indice de la tranche.

La perte de masse ainsi calculée est comparée aux mesures expérimentales sur la Figure V-20. Cette reconstitution génère une surestimation systématique du signal de perte de masse. L'aspect des faces après sollicitation thermique laisse penser que la partie extérieure de la plaque, celle qui repose sur de la laine de verre, n'est pas sollicitée thermiquement comme le reste de la plaque. Le calcul de la perte de masse doit donc prendre en considération cette distinction entre partie endommagée et non endommagée. Le contour de la plaque sera considéré comme ayant une masse invariante au cours du temps. La perte de masse ainsi calculée est présentée sur la Figure V-20.

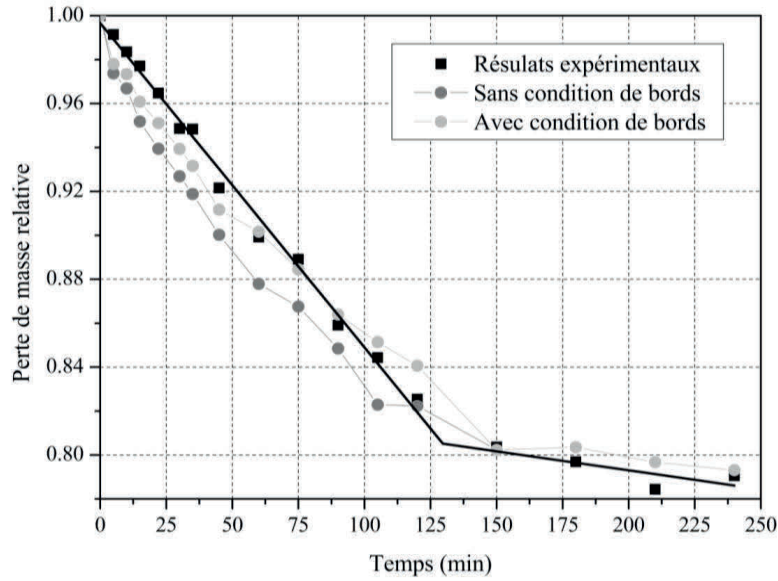


Figure V-20 : Comparaison de la perte de masse calculée d'après la composition chimique en considérant une composition identique à toute altitude (sans condition de bords) et en distinguant une partie endommagée et non endommagée (avec condition de bords), aux mesures expérimentales en fonction du temps de sollicitation thermique.

On note une amélioration du signal de masse ainsi reconstitué. Ces résultats tendent à montrer que l'évolution massique est entièrement corrélée aux évolutions chimiques et par conséquent aux évolutions thermiques. Si ces résultats sont simplement dépendants de la température, alors le comportement massique doit pouvoir être estimé grâce à la température locale seule.

Le calcul de la perte de masse est alors mené de manière similaire à celui des sphères. Le gradient thermique peut à tout instant être exprimé par l'équation (V-2), sur des épaisseurs définies. Une perte de masse, m , peut alors y être associées en utilisant les données thermogravimétriques, représentées par l'équation (V-3) sur les différentes plages de températures. Le signal est alors intégré sur l'épaisseur de la plaque (V-4).

$$T(x) = a x + b \quad (V-2)$$

Avec, x l'altitude de la plaque (0 mm est la référence en face froide),
a et b des constantes.

$$m(T) = \sum_{i=0}^j c_i T^i \quad (V-3)$$

$$m(T) = \frac{1}{e_t} \int_0^{e_t} m(T) dx \quad (V-4)$$

Avec, e_t l'épaisseur totale de la plaque.

La perte de masse calculée à l'aide de l'intégration du signal de température est présentée sur la Figure V-21, le calcul est réalisé à partir de rampes de chauffe de 1, 10, et

$100^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; la distinction de la partie endommagée ou non thermiquement est prise en compte dans le calcul.

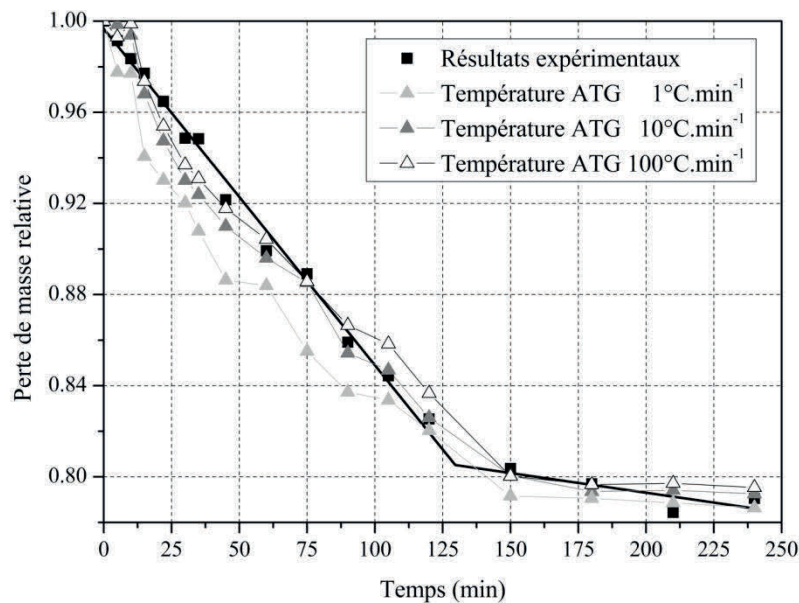


Figure V-21 : Comparaison des pertes de masse calculées à partir du signal de température *via* des ATG avec différentes rampes de chauffe 1 , 10 et $100^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, en distinguant une partie endommagée et non endommagée, aux mesures expérimentales en fonction du temps de sollicitation thermique.

Les trois rampes de chauffe considérées permettent de reconstituer l'allure générale de la perte de masse. Le signal de masse reconstitué à partir d'une ATG à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ surestime systématiquement la perte de masse. Cela est dû au fait que les paliers de changement de phases ont lieu à plus faible température pour une ATG à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ qu'à 10 ou $100^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, pour lesquels les températures réactionnelles sont similaires (Chapitre III, Figure III-26). Ce qui explique le peu de différence entre ces deux signaux. Entre 90 et 120 minutes, la perte de masse globale est plus proche des résultats obtenus à partir d'un test à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. En effet, pour ces durées d'essai, la calcite s'est décomposé au voisinage de la face chaude, cependant cette décomposition a lieu à de plus hautes températures pour une rampe de chauffe de 100°C ce qui explique la sous estimation de la perte de masse. A partir de 150 minutes, les différents signaux sont similaires de par la stabilité chimique atteinte dans la majorité de la plaque. La reconstitution du signal avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est plus proche des résultats expérimentaux, cette rampe de chauffe se rapproche le plus du gradient thermique moyen effectif au sein de la plaque.

L'intégration de la composition chimique et des signaux de température permettent toutes deux de reconstituer le signal de perte de masse, les écarts observés se situant dans l'erreur expérimentale. Ces résultats viennent confirmer que la dégradation chimique du matériau est entièrement gouvernée par le transfert thermique au sein du matériau. Il convient alors d'étudier l'influence de la température sur la microstructure.

V.1.3 Comportement mécanique

Nous poursuivons l'analyse du comportement de la plaque sous chargement thermique standard (ISO 4) en examinant quelques aspects de l'endommagement mécanique. Dans le contexte de l'étude, le comportement mécanique de plaques de plâtre soumises à une élévation de température n'est pas directement accessible. Cependant, différentes grandeurs contrôlant le comportement mécanique peuvent être identifiées expérimentalement. Une caractérisation microstructurale est, tout d'abord, réalisée *via* l'identification de la porosité et de la masse volumique, sur différentes tranches composant l'épaisseur du panneau.

Ensuite, nous nous intéressons au suivi de l'endommagement mécanique des panneaux dans leur intégralité. De par le comportement thermo dilatant-contractant du matériau et de par la configuration de mesure, celui-ci peut apparaître sous différentes formes quantifiables :

- i, par la déformation du panneau sous poids propre au cours de la chauffe,
- ii, par l'apparition d'un faïençage à la face chaude et la propagation de fissures vers la face froide.

Néanmoins, pour ces deux derniers points, nous rappelons que l'objectif dans ce contexte tient plus à la recherche d'ordre de grandeur de rupture mécanique susceptible de conduire à la ruine qu'une étude de la rupture mécanique exhaustive.

V.1.3.1 Caractérisation microstructurale

L'étude de l'organisation microstructurale au sein de plaques de plâtre soumises à une élévation de température est entreprise par l'estimation à la fois de la porosité et de la masse volumique. L'évolution spatio-temporelle de la porosité est présentée sur les Figure V-22 et Figure V-23.

Le matériau non altéré présente une porosité moyenne de 0,52, ce qui est un peu plus élevé que celle mesurée sur cylindres à la méso-échelle. Cette différence provient probablement d'une plus grande incorporation d'air à la pâte lors du malaxage qui n'est plus uniquement manuel.

La porosité évolue de la face exposée vers la face non exposée en augmentant jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,65 et se stabiliser. Cette valeur atteint la face froide après 105 minutes d'essai. Au-delà de trois heures d'exposition, la porosité diminue en face chaude. La limite expérimentale atteinte est de 0,50. Les fronts d'apparition et de disparition de la déshydratation apparaissent distinctement sur la Figure V-22. La vitesse de propagation de ce front peut être estimée et est comprise entre 1.10^{-6} et 10.10^{-6} m.s⁻¹. Ces vitesses sont de l'ordre de grandeur de celles estimées en utilisant la distribution de température, Tableau V-1.

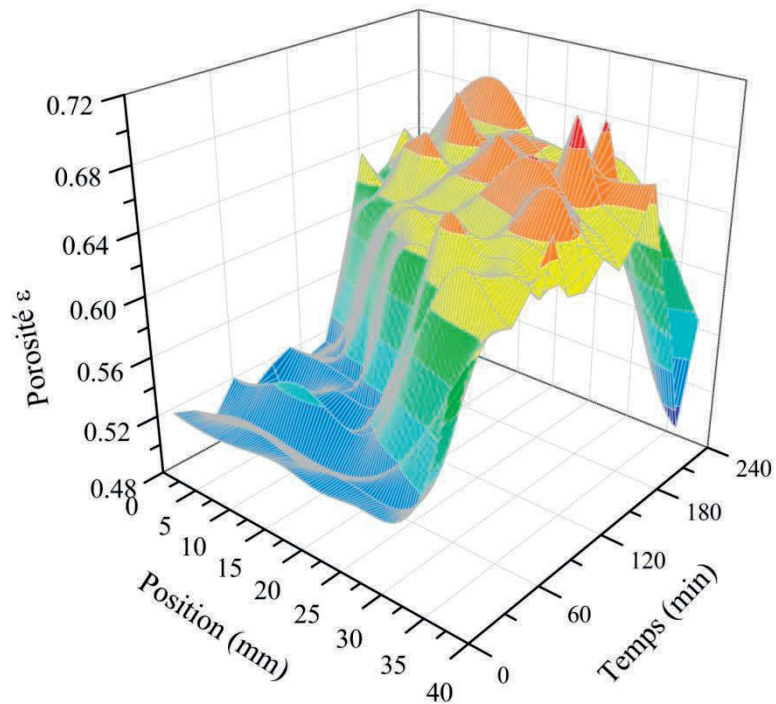


Figure V-22 : Représentation D de l'évolution de la porosité suivant l'épaisseur de la plaque de plâtre en fonction du temps d'exposition à une sollicitation thermique de type incendie. La référence de position est la face non exposée de la plaque.

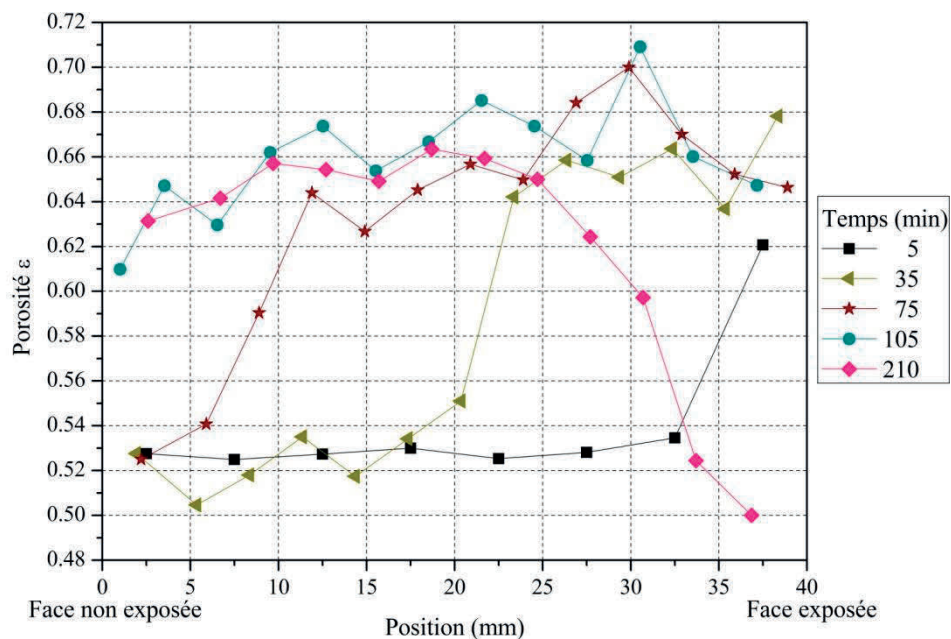


Figure V-23 : Evolution de la porosité suivant l'épaisseur de la plaque de plâtre en fonction du temps d'exposition à une sollicitation thermique de type incendie. La référence de position est la face non exposée de la plaque.

La masse volumique obtenue par la méthode de triple pesée est présentée en fonction de la position au sein de la plaque et du temps de sollicitation sur les Figure V-24 et Figure V-25.

Le matériau non endommagé présente une masse volumique moyenne de 1125 kg.m^{-3} . On note tout d'abord que la masse volumique diminue au droit de la face exposée à hautes températures. Cette diminution se propage de la face exposée vers la face non-exposée et atteint une valeur minimale de 978 kg.m^{-3} . Après 10 minutes d'essai, cette diminution s'est propagée à l'ensemble du matériau. La masse volumique évolue de nouveau en face chaude après 75 minutes d'essai. Elle augmente alors continuellement se propageant vers la face froide. La valeur maximale atteinte en face chaude est de 1720 kg.m^{-3} . Comme pour la porosité, ces données mettent en avant les fronts d'apparition et de disparition de la déshydratation, de par la dépendance de ces grandeurs les vitesses de propagation sont identiques.

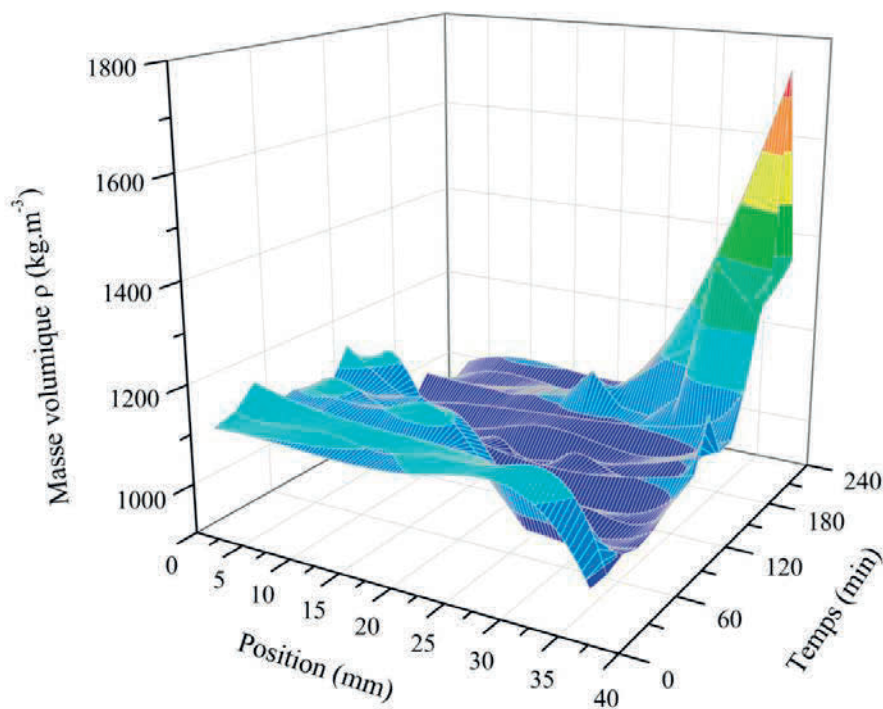


Figure V-24 : Représentation D de l'évolution de la masse volumique suivant l'épaisseur de la plaque de plâtre en fonction du temps d'exposition à une sollicitation thermique de type incendie. La référence de position est la face non exposée de la plaque.

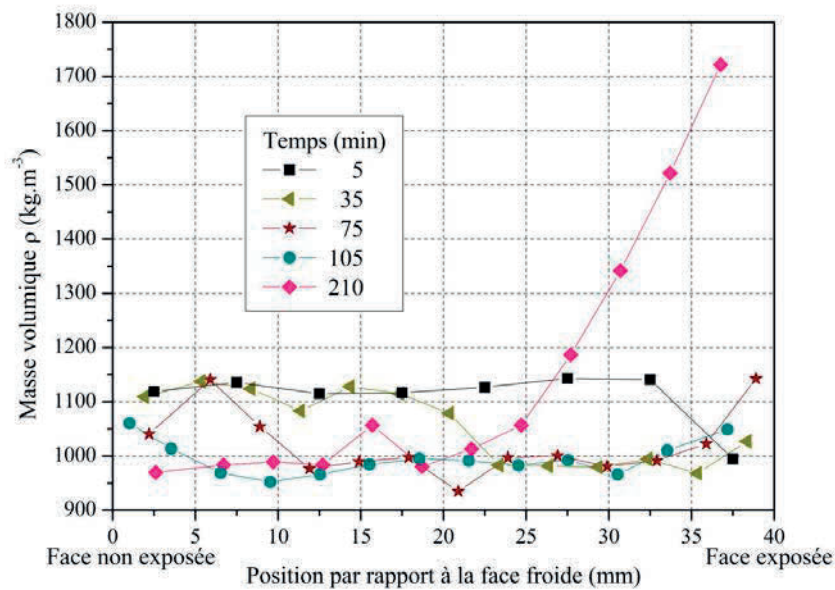


Figure V-25 : Evolution de la masse volumique suivant l'épaisseur de la plaque de plâtre en fonction du temps d'exposition à une sollicitation thermique de type incendie. La référence de position est la face non exposée de la plaque.

L'évolution de la masse volumique et de la porosité sont présentés en fonction de la température sur la Figure V-26. Les résultats obtenus en sont en adéquation avec les mesures réalisées à la méso-échelle. Il en est de même pour la dépendance masse volumique porosité (Figure V-27). Le comportement peut alors être décrit par la cinétique chimique à la micro-échelle jusqu'à une température de 750-800°C. A des températures supérieures, la porosité diminue et la masse volumique augmente, ces deux grandeurs étant liées fonctionnellement par une relation linéaire. Ces modifications microstructurales sont dues au frittage se mettant en place. Celui-ci étant mis en évidence par photographies MEB (Figure V-28).

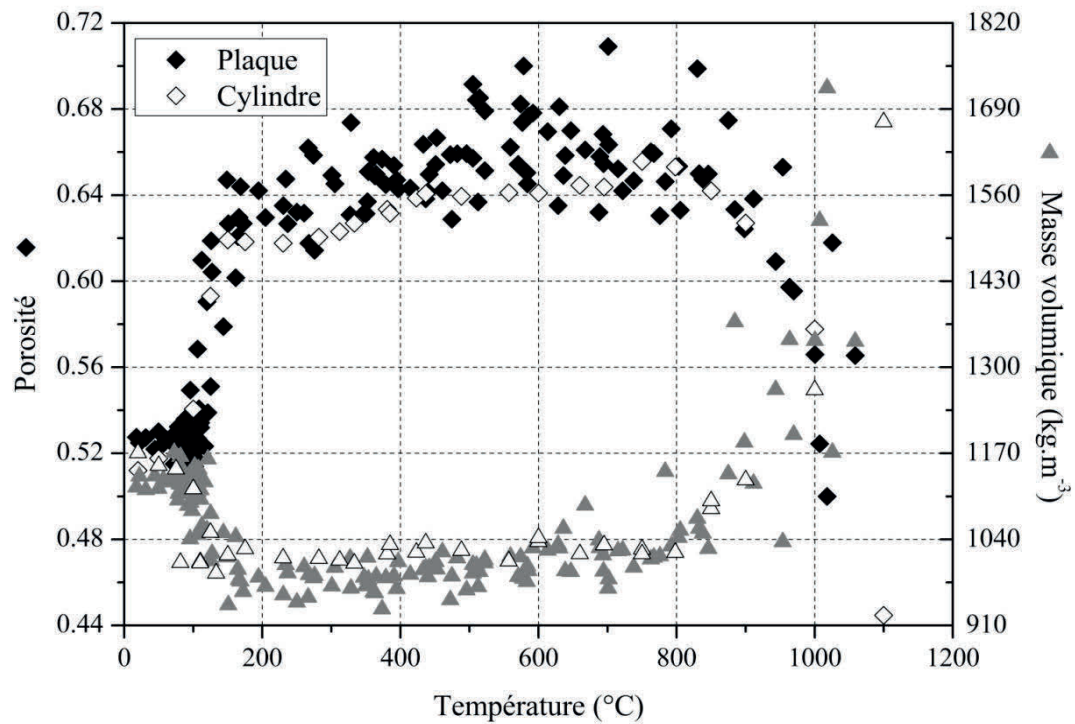


Figure V-26 : Porosité et masse volumique mesurées en fonction de la température moyenne de l'épaisseur considérée.

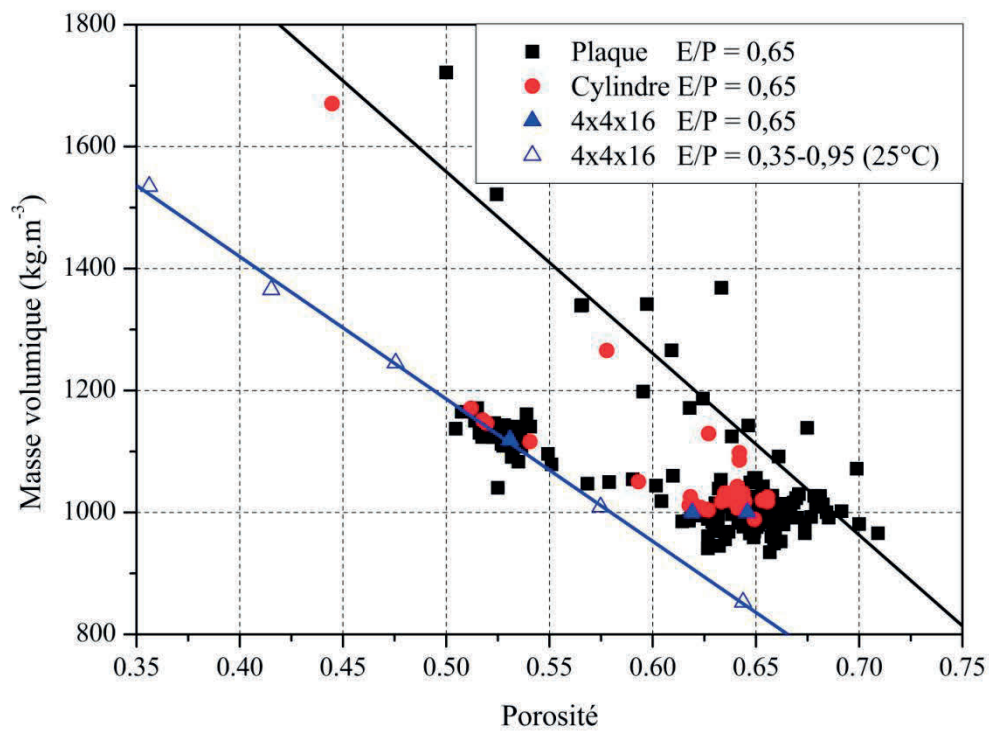


Figure V-27 : Evolution de la masse volumique en fonction de la porosité. Comparaison des données obtenues sur les différentes géométries étudiées.

A température ambiante (Figure V-28 a), les cristaux de gypse se présentent sous forme aciculaire. A 230°C (Figure V-28 b), les formes des aiguilles sont conservées mais des fissures internes sont observées, délimitant les cristaux d'hémihydrate. A 45°C (Figure V-28 c), les aiguilles sont toujours visibles mais on distingue clairement les cristaux d'anhydrite II les constituant. A plus haute température (Figure V-28 d), l'organisation aciculaire est en train de disparaître. Les cristaux d'anhydrite croissent. Les propriétés du système sont entièrement gouvernées par les changements de phases du système qui se révèlent être topotactique [104, 105]. Pour des températures supérieures à 100 °C, les cristaux d'anhydrite II coalescent, modifiant ainsi les propriétés du matériau [106].

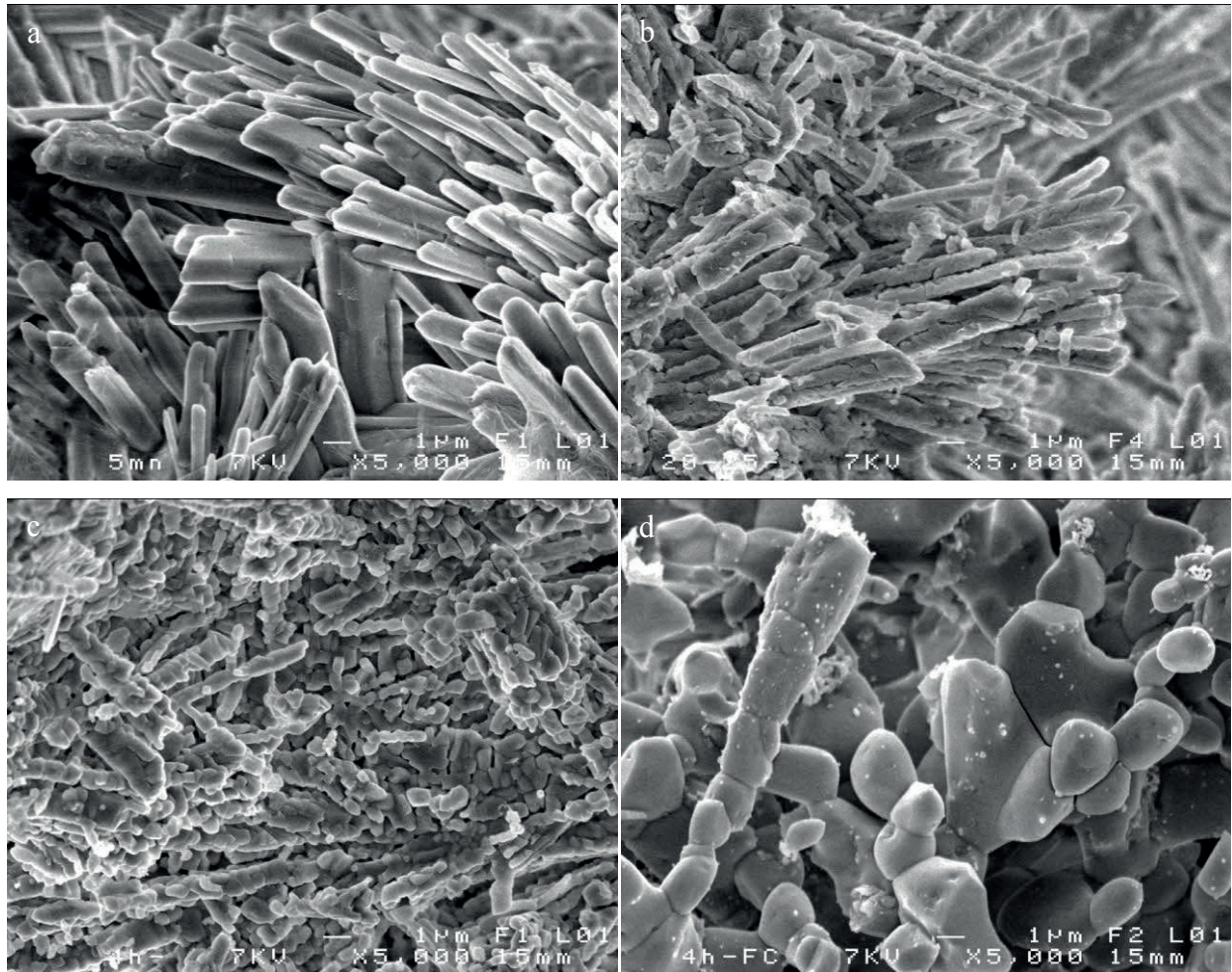


Figure V-28 : Photographies MEB de plâtre pris pour différentes sections. La température moyenne de l'épaisseur choisie est a. 0°C, b. 0°C , c. 45°C et c. 105 °C.

Le comportement de matériau à base de sulfate de calcium est contrôlé par la compétition de différents mécanismes. Pour des températures inférieures à 750-800°C, les mécanismes de changement de phases sont prépondérants, et à de plus hautes températures, le frittage se mettant en place va devenir le comportement dominant, responsable du retrait induit.

V.1.3.2 Comportement macroscopique

V.1.3.2.1 Déformation des panneaux

Les mesures réalisées à l'aide du système de relevé topographique laser D permettent d'étudier les déformations de la face froide. Dans ces travaux, seul le déplacement moyen du centre de la plaque est étudié. Nous admettons que la position des bords du panneau n'évolue pas pour estimer un ordre de grandeur de la déformée dans l'axe de symétrie du panneau, Figure V-29. A partir de la série d'images tridimensionnelles obtenues, une surface de $300 \times 300 \text{ mm}^2$ est délimitée et son déplacement moyen est mesuré par rapport à la position de la surface à l'instant initial de l'essai. La déformée moyenne peut alors être calculée et est présentée sur la Figure V-30.

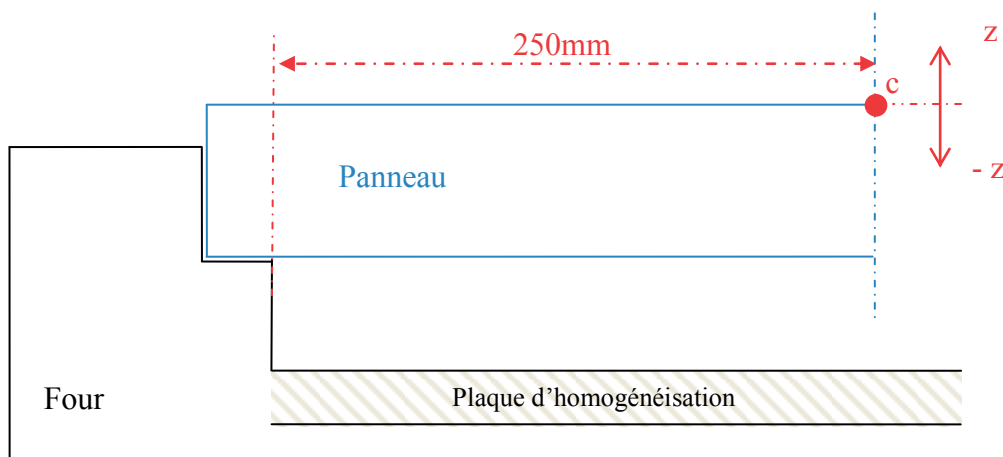


Figure V-29 : Identification de la déformée du panneau par le suivi de la position de son centre, c. « La déformée moyenne est représentée par le rapport $z/250$ ».

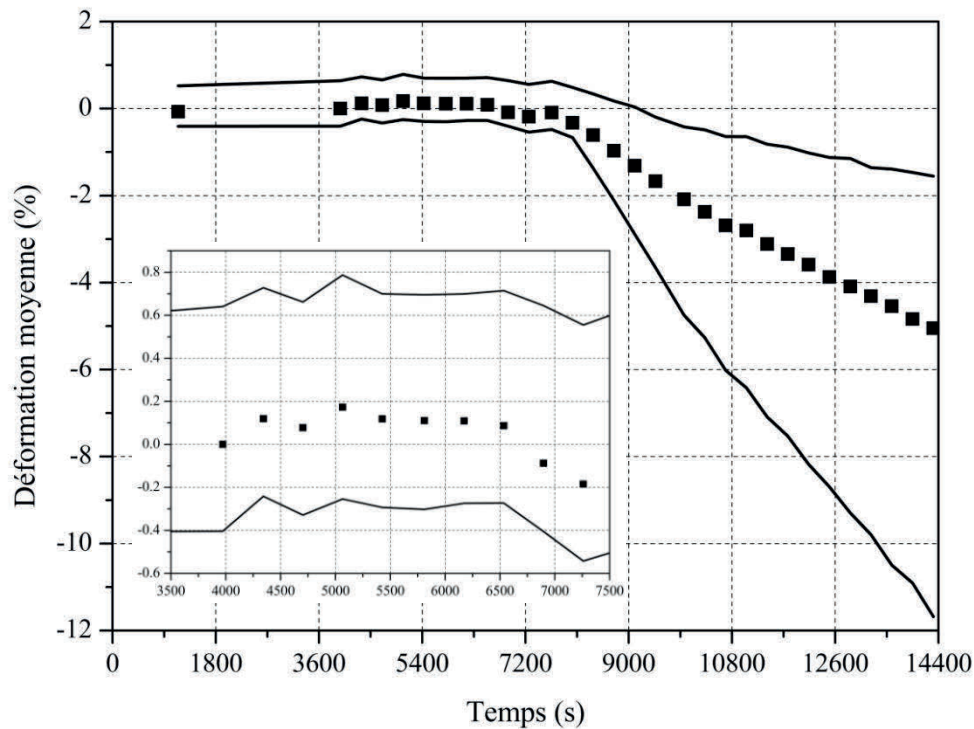


Figure V-30 : Déplacement moyen du centre de la plaque au cours du temps. Les lignes continues représentent les déformations minimales et maximales relevées sur l'aire considérée.

Dans un premier temps le matériau ne subit aucune déformation en face froide jusqu'à 7 00 s, l'intégrité mécanique de la structure ne semble pas affectée, même si la face exposée est globalement tendue sous poids propre. Les seules contraintes susceptibles de modifier le système sont alors internes au système. Au-delà de 7 00 s, temps coïncidant avec l'apparition d'hétérogénéité du flux au niveau de la face froide (Figure V-9) et à la fin du processus de déshydratation, Figure V-1, le matériau s'affaisse. Des fissures traversantes se développent au centre de la plaque provoquant l'affaissement de la plaque sous son poids propre, conduisant à la destruction du matériau.

V.1.3.2.2 Etude de la fissuration de la face chaude vers la face froide

Les différents essais réalisés à durée d'exposition fixée permettent d'observer la mise en place et le développement d'un faïençage en face chaude, ainsi que la propagation de fissures se développant de la face chaude vers la face froide au cours du temps. La Figure V-31 présente l'évolution du faïençage au niveau de la face chaude au cours du temps.

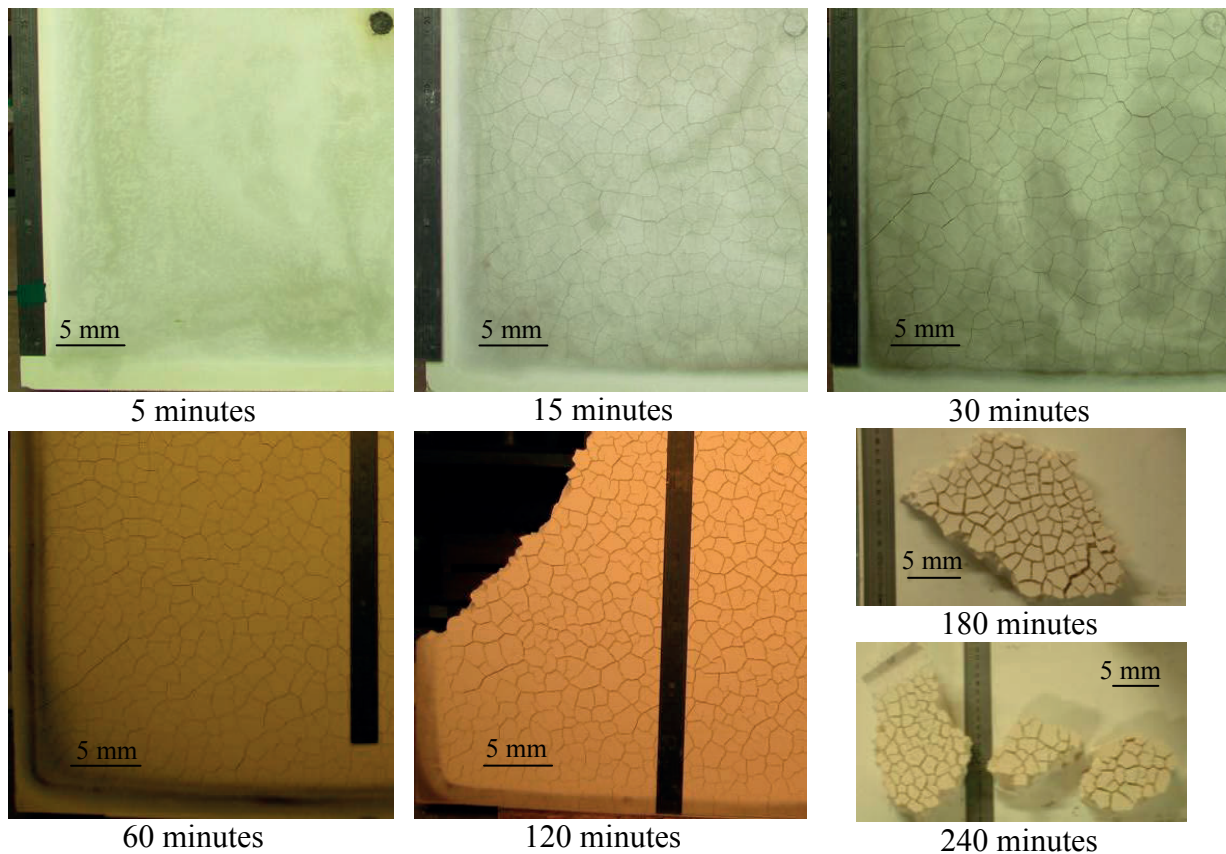


Figure V-31 : Photographies de la face chaude en fonction du temps d'exposition.

Les photographies de la face exposée (Figure V-31) montrent un faïençage assez homogène et dense bien qu'il semble de dimension plus importante au voisinage des bords du panneau. Le retrait empêché, au cours de l'élévation de la température, entraîne un champ de contraintes de traction évolutif jusqu'à la limite de la rupture. Les défauts liés à la mise en œuvre de l'échantillon (moulage) conditionnent le faïençage, ainsi que la rugosité de la face coffrée qui sert systématiquement de face exposée. Par ailleurs, il n'est pas exclu que la croissance cristalline empêchée au cours de la prise par le coffrage soit à l'origine de promoteurs de rupture ainsi que les gradients locaux de température de surface. Aussi, nous nous attachons à caractériser la mise en place de ce faïençage par l'estimation de la dimension caractéristique en ayant recours à une analyse d'image de la face exposée. La durée d'exposition retenue ne doit pas être trop importante au risque de voir apparaître un endommagement secondaire, ni trop courte pour faciliter l'analyse de l'image. Une durée de 15 min est retenue. Pour cette analyse, nous nous plaçons dans un contexte idéal d'une sollicitation surfacique parfaitement homogène et d'une géométrie de rupture parfaitement circulaire. Par ailleurs, nous admettons l'existence de deux axes de symétries sur le panneau pour n'analyser finalement qu'un quart du panneau. La Figure V-32 illustre la méthode d'analyse. A partir de l'image (Figure V-32 a), nous procédons au calage de chaque géométrie de rupture par un cercle. Chaque cercle est ensuite centré (Figure V-32 b) et la distance entre deux centres consécutifs (Figure V-32 c), représentative d'une longueur critique de rupture, est estimée.

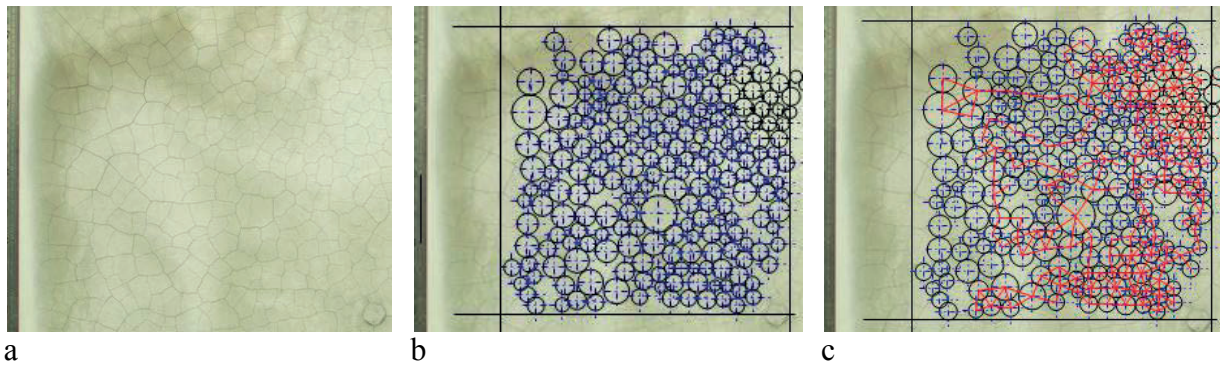


Figure V-32 : Procédure d'analyse d'image. Estimation des distances limites de rupture en traction par dilatation thermique de la face chaude.

L'analyse statistique des différentes longueurs critiques de rupture est présentée sur la Figure V-33. L'histogramme présente un mode majeur centré à 11,5 mm. Cette distance semble être représentative d'une dimension caractéristique de la méso-échelle.

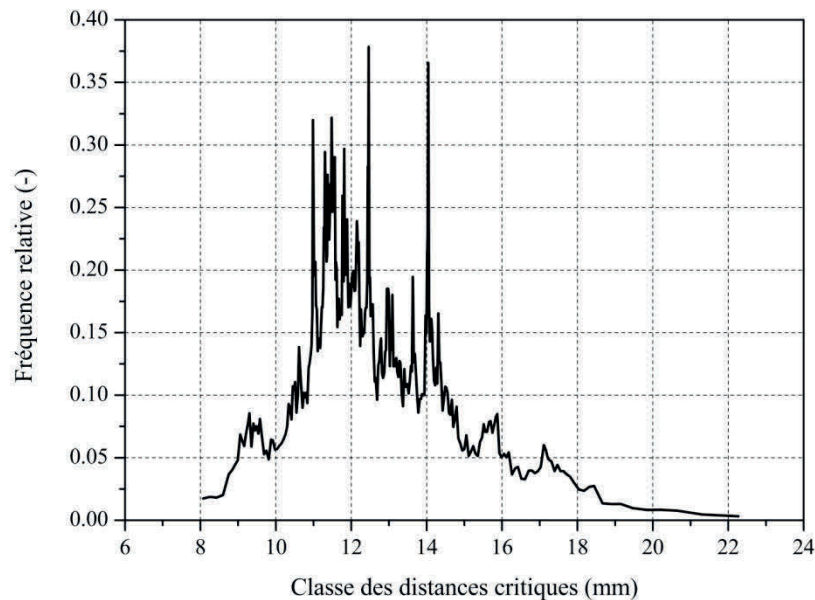


Figure V-33 : Histogramme des distances critiques de rupture par retrait thermique à la face chaude.

L'initialisation du faïençage est appréhendée *via* l'analyse de la propagation des fissures depuis la face exposée. En effet, la photographie de la tranche des échantillons (en favorisant la zone centrale) permet de repérer différentes pointes de fissures et de mesurer sa profondeur par rapport à la face exposée, Figure V-34. Cette distance est systématiquement rapportée à l'épaisseur totale du panneau afin de tenir compte du comportement thermo dilatant-contractant du matériau. L'évolution de la profondeur de fissuration relative moyenne temporelle est présentée sur la Figure V-35.

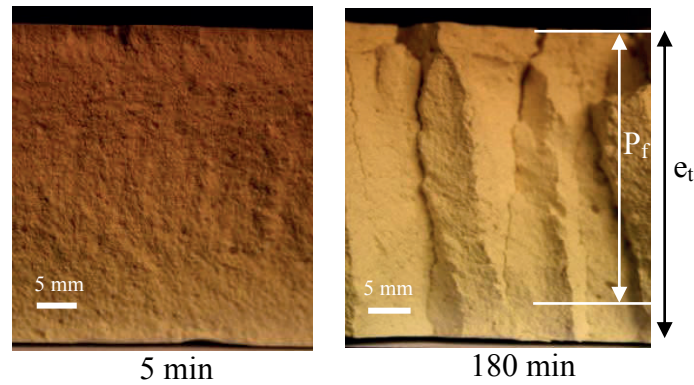


Figure V-34 : Coupes transversales de la partie centrale de plaques de plâtre soumises à une élévation de température normalisée ISO 834 pendant une durée fixée.

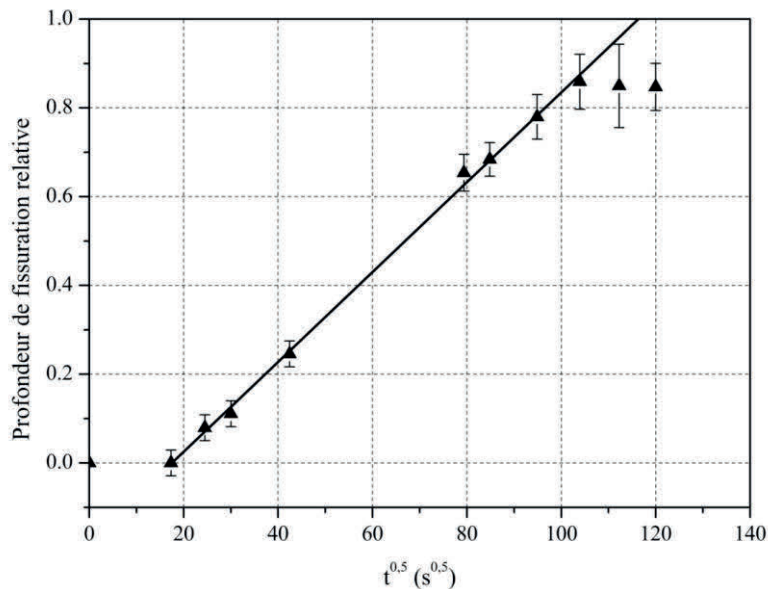


Figure V-35 : Evolution de la profondeur de fissuration en fonction de la racine carrée du temps.

Le développement de fissures peut être décrit en trois étapes distinctes. Dans un premier temps, le matériau ne présente aucune fissure jusqu'au temps critique, t_c , de 306 s. Cet instant critique correspond, en outre, à l'apparition du faïençage, et par la suite, le développement des fissures est conditionné par la température, mais une cinétique peut être évaluée au moyen de la relation (V-5).

$$\frac{P_f}{e_t} = 0,010 \sqrt{t} + 0,177 \quad (V-5)$$

Avec, P_f la profondeur moyenne des fissures,
 e_t l'épaisseur de la plaque.

Cette relation permet de décrire l'évolution de la profondeur de fissuration jusqu'à un temps d'exposition de 10 minutes. A partir de ce temps, la profondeur relative des fissures atteint un palier à 0,85. Celle-ci semble ne plus évoluer et la ruine du panneau est généralement constatée. Par ailleurs, durant cette période le taux de chauffe imposé par la courbe ISO 834 devient faible, ce qui peut expliquer la stabilisation de la profondeur des fissures.

Connaissant la distribution de température à chaque instant, Figure V-1, il est possible d'associer à ce temps critique, une température critique de rupture, T_c . Celle-ci est de 160°C (Figure V-36).

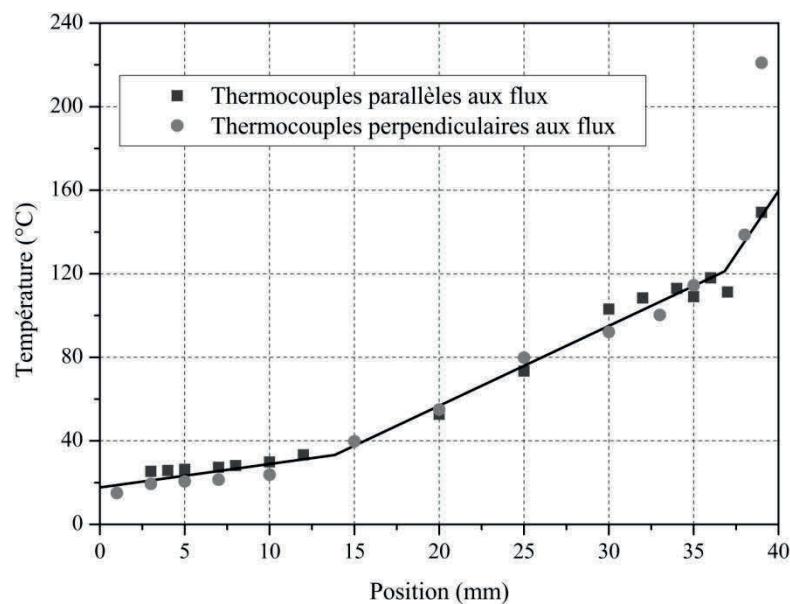


Figure V-36 : Distribution de température au sein de la plaque après une durée d'exposition de 306 s. Comparaison des données obtenues par implantation parallèle et perpendiculaire des thermocouples par rapport aux flux.

Les travaux menés jusqu'à présent ont permis d'identifier les relations existantes entre les différentes échelles de caractérisation. Pour une température donnée, les travaux réalisés à la méso-échelle permettent donc de déduire la porosité moyenne de la structure ainsi que ses propriétés mécaniques limites résiduelles et élastique à la rupture.

La condition de température estimée à la face chaude montre que la rupture apparaît au terme du changement de phases du gypse en anhydrite III. Dans ce cas, le retrait non empêché du matériau est de 0,19 %, (Figure V-37). En admettant que la rupture du matériau est systématiquement fragile, ce qui correspond bien au comportement moyen des matériaux étudiés (cf paragraphe IV.3.3), la déformation à la limite élastique de rupture, ϵ_e , peut être exprimée par la loi Hooke, équation (V-6).

$$\frac{\sigma_t}{E} = \epsilon_e \quad (V-6)$$

En considérant la dépendance module d'Young-porosité à température ambiante licite en température, on peut estimer un module d'Young critique en connaissant la porosité qui y est associée. La porosité est de 0,617 à la température T_c (Figure V-40) et le module d'Young qui y est associé à une valeur de 2,85 GPa (Figure V-39).

La contrainte limite de rupture en traction est quant à elle estimée à partir de la contrainte limite de rupture en compression. Les résultats sont exposés sur la Figure V-41. Pour cette estimation, nous admettons que la chauffe du matériau n'altère pas de façon significative le lien fonctionnel existant entre la porosité de la structure et le rapport σ_t/σ_c obtenu à température ambiante. Par conséquent, la rupture apparaît pour une déformation limite de 0,05 % qui reste inférieur à la déformation non empêchée du matériau sous chargement thermique. Ce résultat montre bien que l'apparition du faïençage s'opère bien lors de la transition de phases gypse-anhydrite III.

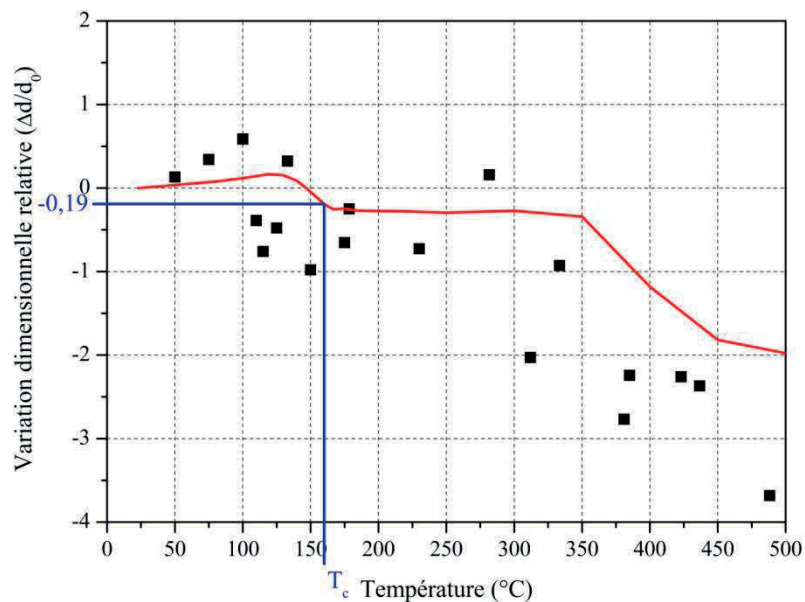


Figure V-37 : Etude des variations dimensionnelles en fonction de la température.

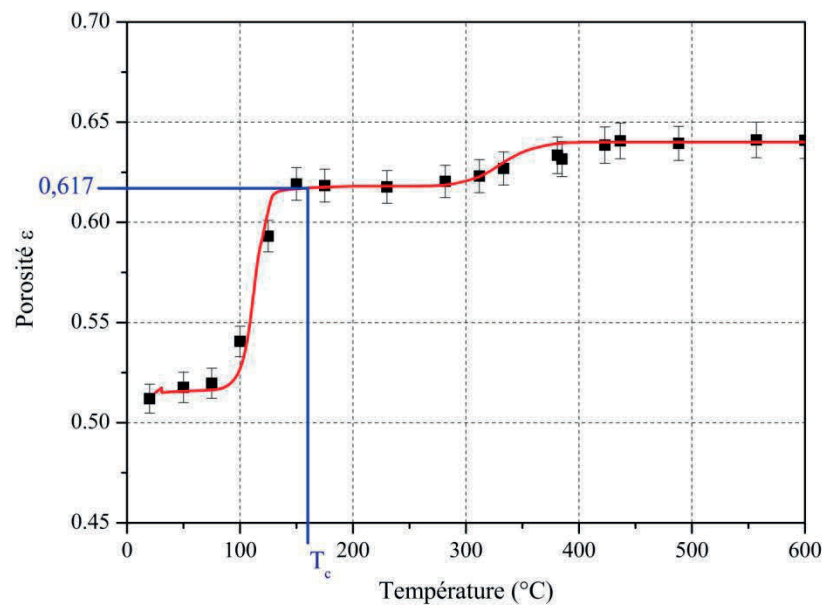


Figure V-38 : Evolution de la porosité en fonction de la température.

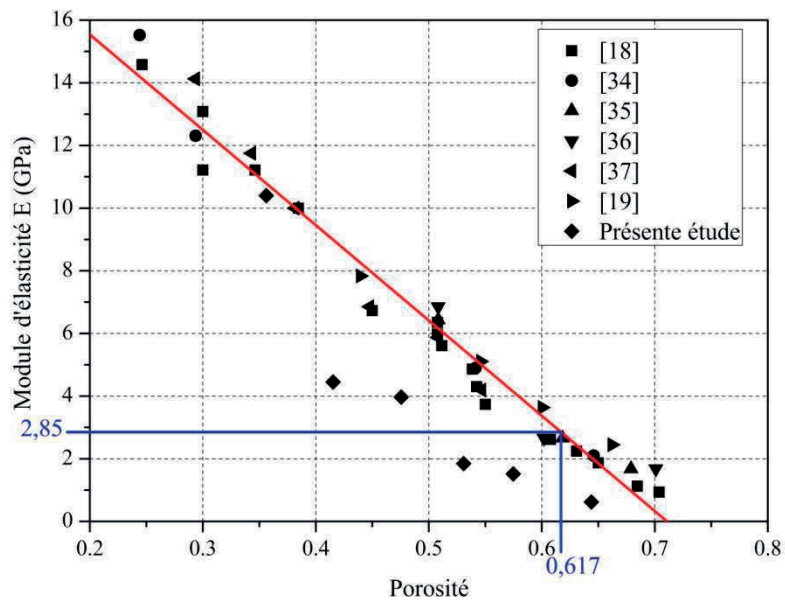


Figure V-39 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité à température ambiante.

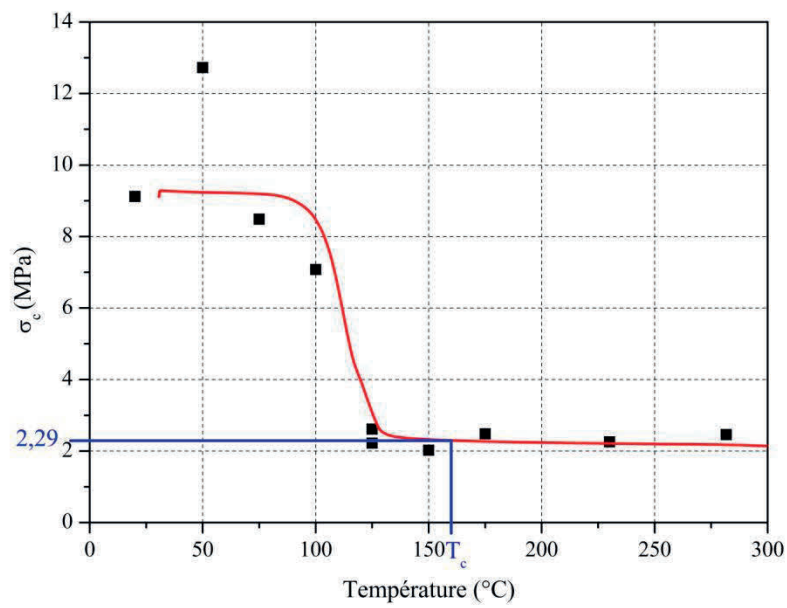


Figure V-40 : Evolution de la contrainte limite à la rupture en compression en fonction de la température.

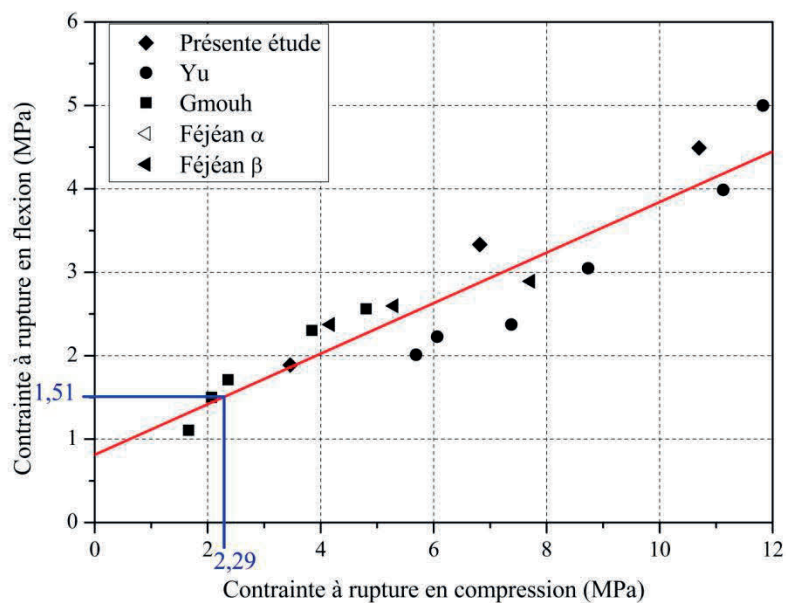


Figure V-41 : Evolution de la contrainte limite à la rupture en flexion quatre points en fonction de la contrainte limite à la rupture en compression.

V.2 Effet de l'épaisseur

Les sollicitations thermiques pour les trois épaisseurs étudiées sont présentées sur la Figure V-42. Ces sollicitations sont similaires, montrant de ce fait la reproductibilité de la chauffe imposée et facilitant la comparaison des données.

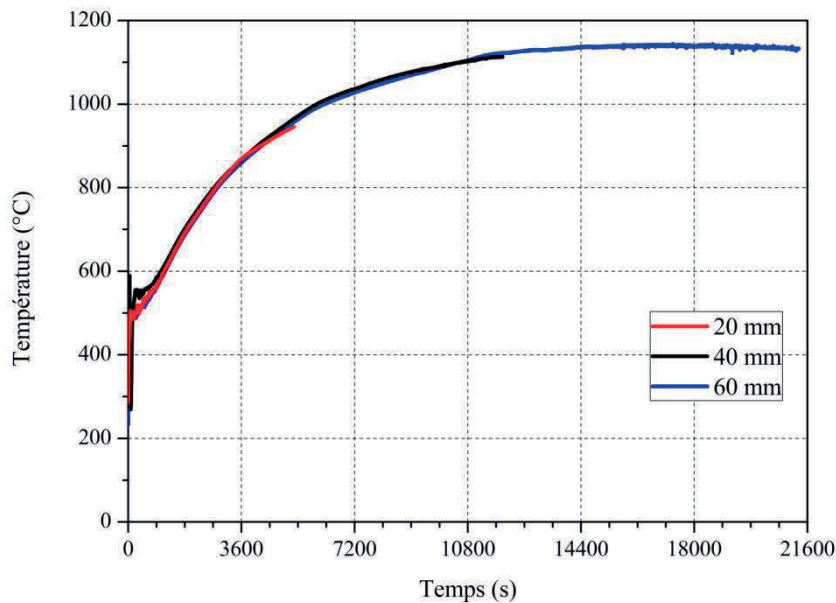


Figure V-42 : Comparaison des sollicitations thermiques au voisinage de la face exposée pour des essais sur des plaques de 0, 40 et 60 mm d'épaisseur.

Le suivi thermique pour les différentes épaisseurs est réalisé par des capteurs implantés parallèlement aux flux thermiques. Les distributions de températures pour un essai de 1h30 sur une plaque de 20 mm et un essai de 6 h sur une plaque de 60 mm sont présentées sur les Figure V-43 et Figure V-44. Pour quelques temps caractéristiques au cours des essais, une illustration des gradients est donnée sur les Figure V-46 et Figure V-46.

Ces distributions de températures semblent similaires et sont complémentaires.

En effet, si l'on compare les signaux de température calculés en face chaude, Figure V-47, on remarque que ceux-ci sont équivalents dans l'ensemble. Une partie de ces différences est imputable aux techniques expérimentales sur lesquelles un travail doit être réalisé en vue d'améliorer la qualité des résultats. De plus, les signaux diffèrent en début d'essai à cause de l'eau bloquée au niveau de la face chaude. On peut donc s'attendre à ce que normalement ces trois signaux soient identiques. Ce qui valide non seulement la technique d'extrapolation utilisée, mais également les distributions de température au sein des plaques notamment pour celle de 60 mm. Il apparaît donc clairement que la température mesurée entre la face chaude et la plaque d'homogénéisation est systématiquement sous-estimée.

De même, si l'on compare les signaux de température de face froide calculée, aux signaux de température au sein des plaques, on remarque que le signal de température de la face froide de la plaque de 20 mm évolue de manière similaire au capteur « 20 mm » de la

plaque de 40 mm et au capteur « 40,3 mm » de la plaque 60 mm jusqu'à la fin du palier de chaleur latente. Ces capteurs se situent tous à 20 mm de la face exposée de la plaque (Figure V-44 et Figure V-48). De même le signal de température de face froide du panneau de 40 mm a un comportement semblable au capteur situé à 40 mm de la face chaude sur la plaque de 60 mm, « 20,3 mm » (Figure V-48). Ces données montrent que l'épaisseur du matériau ne modifie pas les propriétés de transferts thermiques jusqu'à la fin de la déshydratation du matériau. Pour des temps plus longs, la modification de l'interface « plâtre-plâtre » ou « plâtre-air » va conditionner le transfert, conduisant à l'établissement d'un régime quasi-stationnaire dans le cas d'interface « plâtre-air ».

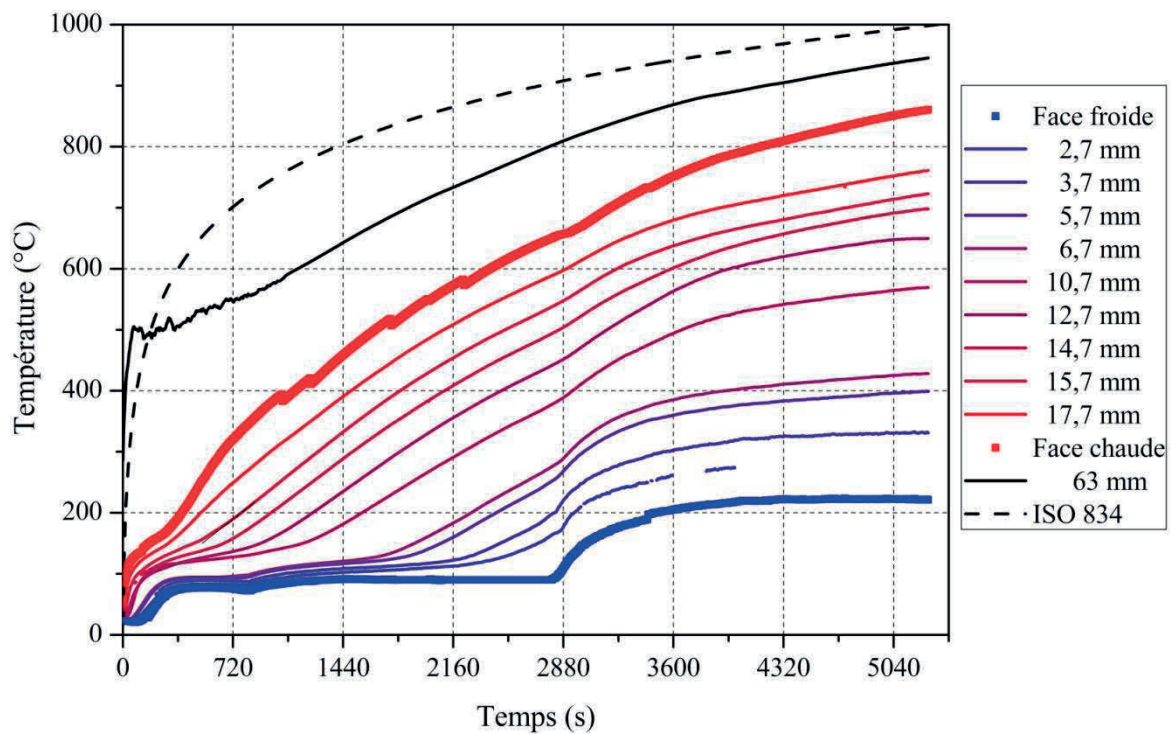


Figure V-43 : Distribution de température au sein d'une plaque de plâtre de 60 mm d'épaisseur soumise à une élévation de température pendant une durée de 1h20.

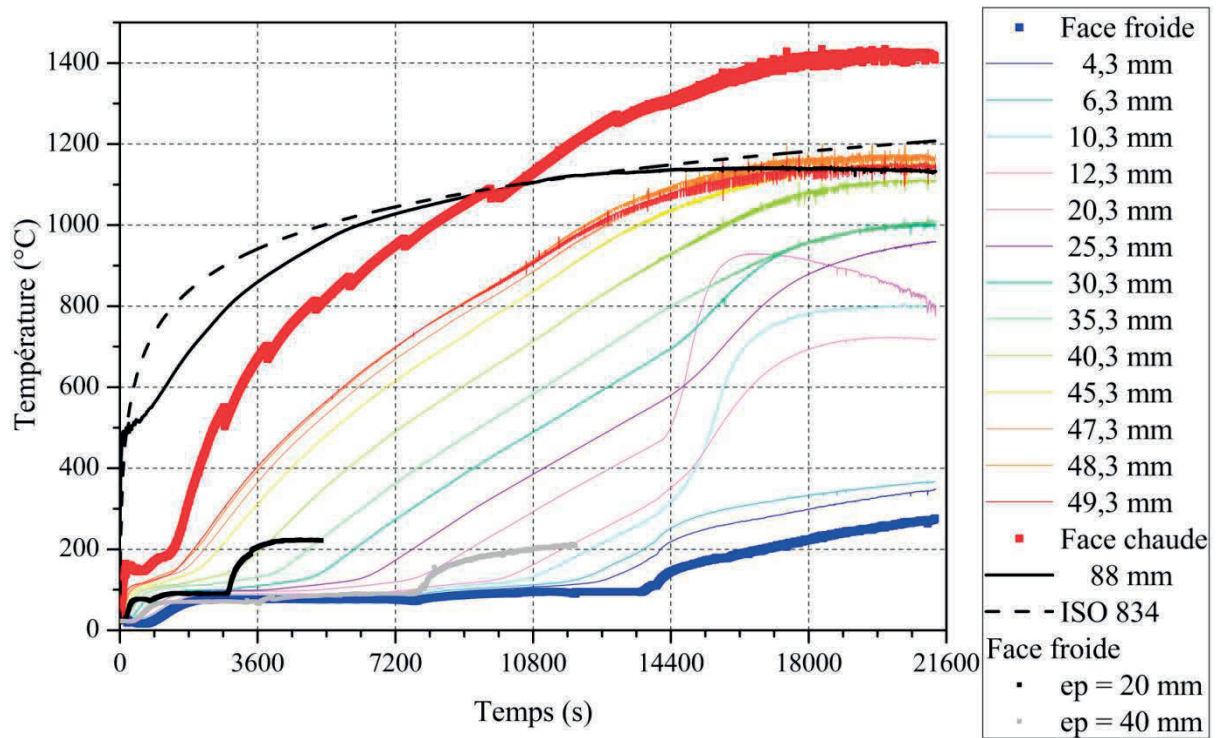


Figure V-44 : Distribution de température au sein d'une plaque de plâtre de 60 mm d'épaisseur soumis à une élévation de température pendant une durée de 6h. Les signaux de température de la face froide calculée pour des épaisseurs de 20 et 40 mm y sont ajoutés.

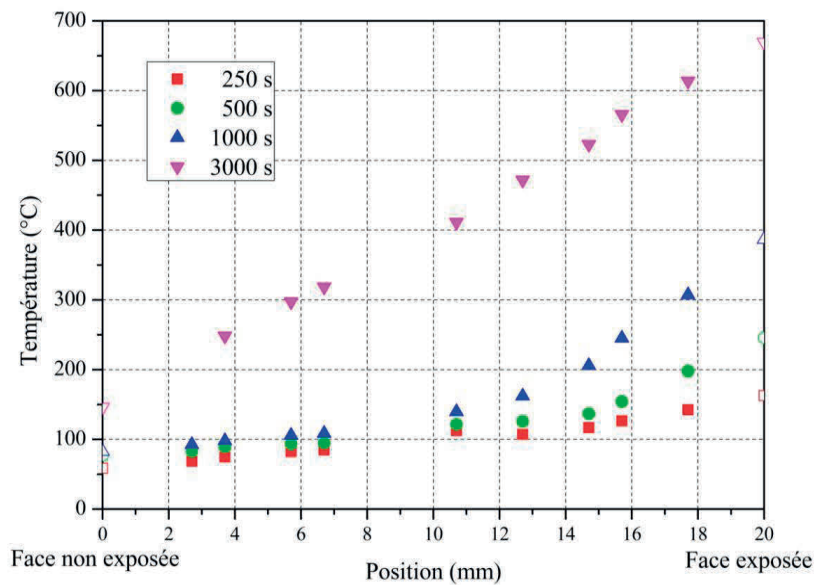


Figure V-45 : Distribution de la température suivant l'épaisseur de la plaque à différents instants pour une épaisseur de 20 mm.

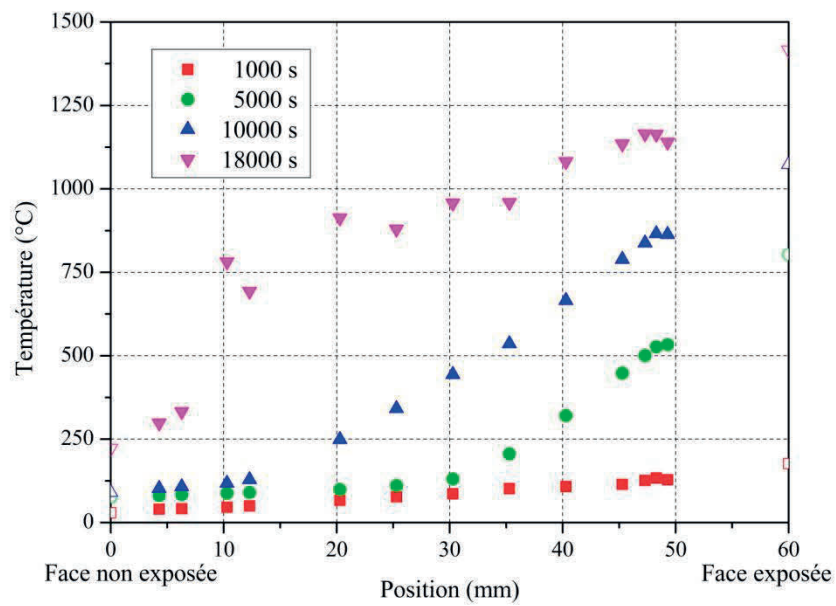


Figure V-46 Distribution de la température suivant l'épaisseur de la plaque à différents instants pour une épaisseur de 60 mm.

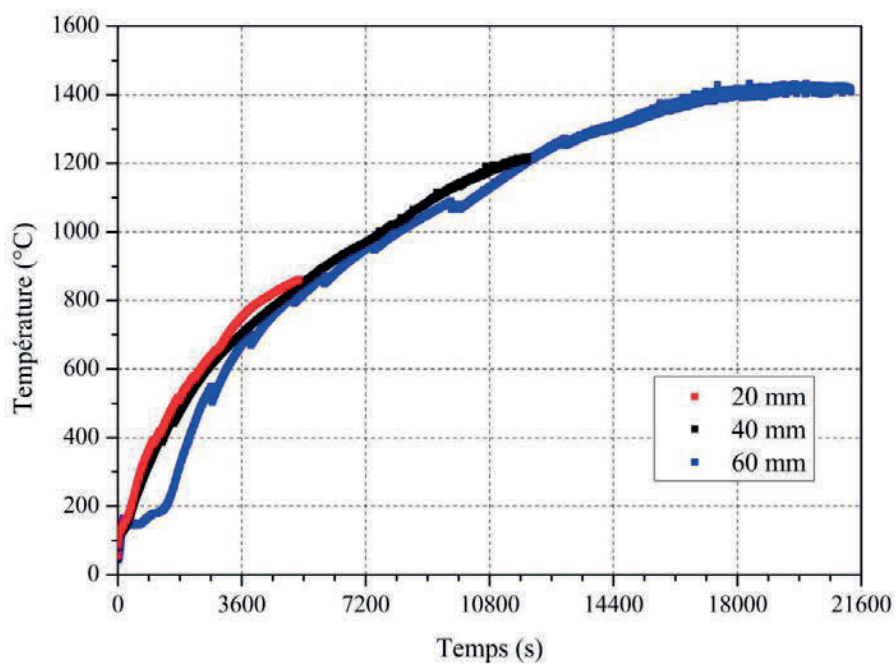


Figure V-47 : Comparaison des signaux de température calculés en face chaude.

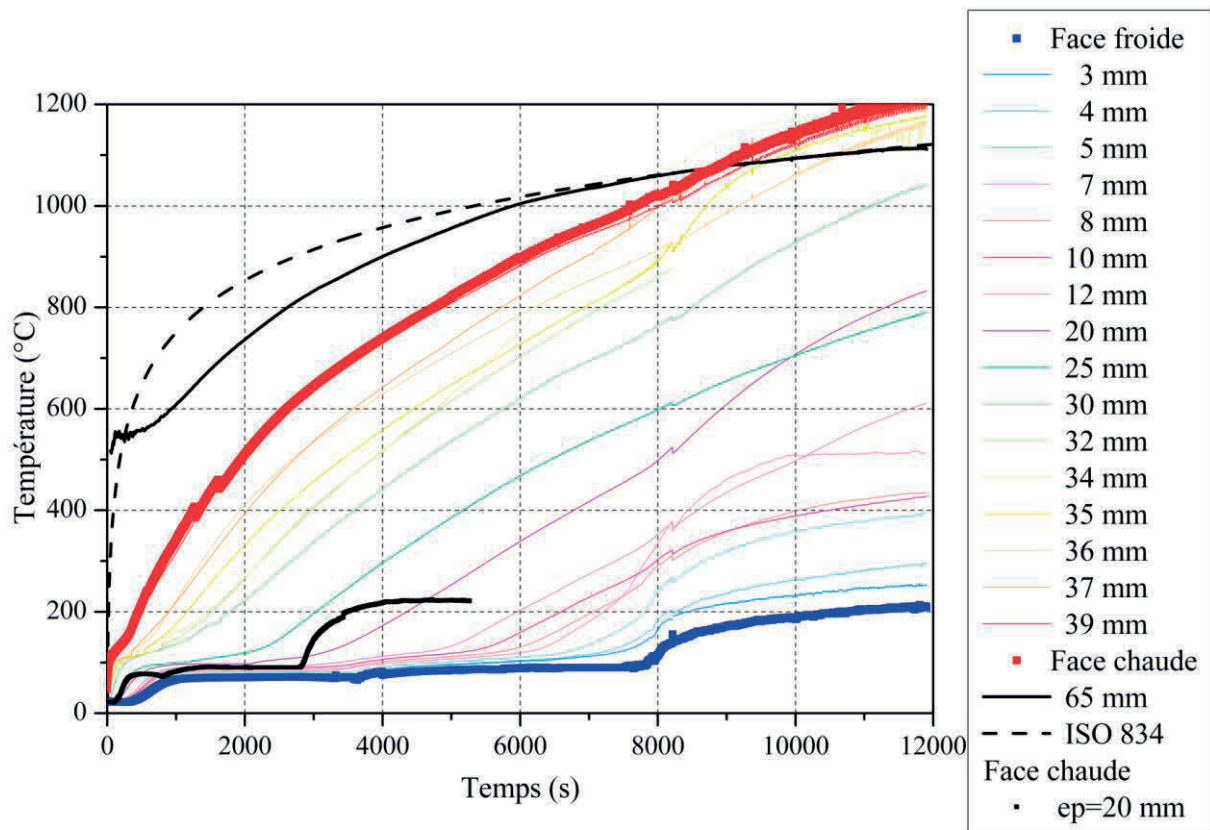


Figure V-48 : Distribution de température au sein d'une plaque de plâtre de 40 mm d'épaisseur soumise à une élévation de température pendant une durée de 3h. Le signal de température de la face froide calculée pour une épaisseur de 20 mm y est ajouté.

Les essais sur des plaques de 20 mm permettent de mieux identifier les phénomènes au voisinage de la face chaude, alors que les plaques de 60 mm permettent d'observer les phénomènes sur des temps plus longs et ainsi de faciliter leurs identifications.

La diminution de l'épaisseur va diminuer le temps de protection (Figure V-50) tout en conservant la cinétique de déshydratation. En effet, le début et la fin des paliers de déshydratation pour chacune de ces épaisseurs tendent vers un comportement unique comme le confirme la Figure V-49. Le début de déshydratation présente une dispersion des mesures qui s'explique par les différences entre les sollicitations thermiques au début d'essai (Figure V-42). Une évolution unique et une épaisseur limite de $17,1 \pm 0,9$ mm peuvent tout de même être mises en avant. Des vitesses de propagation moyennes à proximité de la face chaude et au-delà de l'épaisseur limite sont calculées et présentées dans le Tableau V-3. La vitesse de propagation diminue de manière considérable entre le début et la fin de la déshydratation. Cette diminution est d'autant plus importante que l'épaisseur du panneau est supérieure à celle limite.

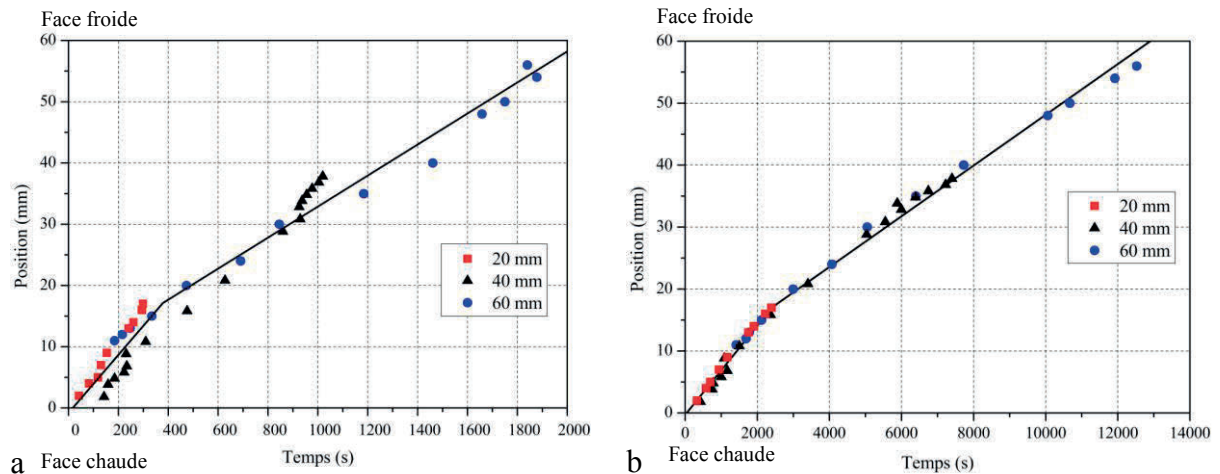


Figure V-49 : Etude du début (a) et de la fin (b) de déshydratation pour les différentes positions, pour les trois épaisseurs étudiées. La position de référence est la face chaude.

Tableau V-3 : Vitesse de propagation (10^{-6} m.s^{-1}) du début et de la fin de déshydratation en fonction de la position et de la configuration expérimentale. La face froide est la référence de l'épaisseur.

	Début	Fin
Face froide	25,3	4,1
Face chaude	47,4	7,2

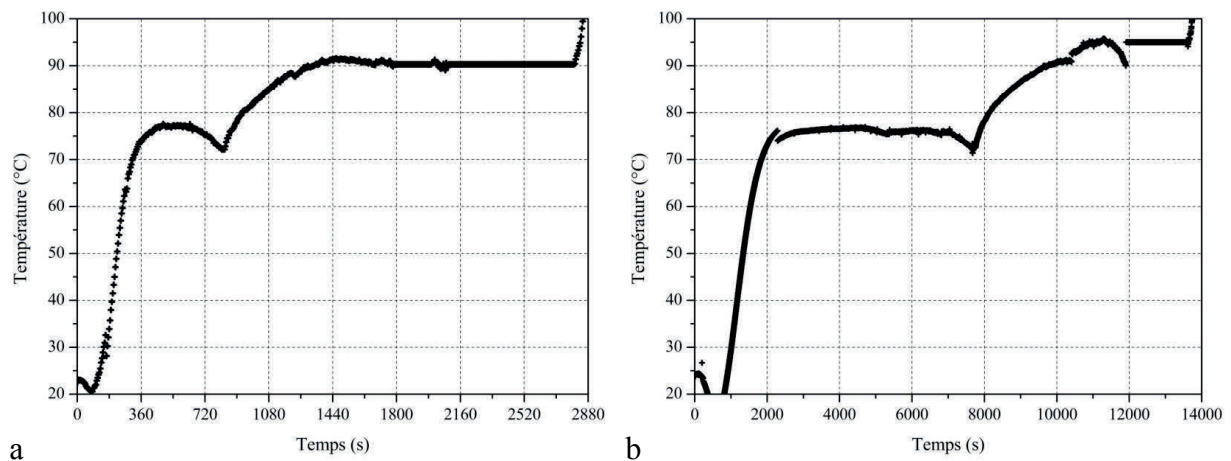


Figure V-50 : Détail de la protection thermique par effet de chaleur latente pour la plaque de 20 mm (a) et pour la plaque de 60 mm (b). Stabilisation de la température de face froide pendant la période de déshydratation du panneau.

Si l'on s'intéresse plus en détail à la protection thermique (Figure V-50), on distingue comme pour le panneau de 40 mm, une élévation de température palliative. Ces deux paliers correspondant aux deux réactions chimiques successives s'opérant lors de la déshydratation. Les températures varient entre 70 et 75°C pour le premier palier et entre 90 et 95°C pour le second. Ces fluctuations sont négligeables compte tenu de l'erreur sur les mesures. Pour l'ensemble des panneaux, le saut de température prenant place au cours du palier de consommation de chaleur latente est important, il correspond à un moment clé où la barrière de protection commence à céder. Connaissant la vitesse des fronts de déshydratation, on peut pour cet instant donné déterminer la proportion de matériaux totalement déshydratée pour les trois épaisseurs étudiées. Pour le 0 mm, l'épaisseur totalement déshydratée est de 10,6 mm soit 5 % de l'épaisseur, pour le 40 mm elle est de , mm soit 56 % de l'épaisseur et pour le 60 mm elle est de , mm soit 65 % de l'épaisseur. L'épaisseur saine évolue linéairement avec l'épaisseur du matériau. A partir de cet instant, l'épaisseur hydratée constituant le potentiel de protection devient insuffisante au regard de l'épaisseur hydratée et ne va cesser de diminuer.

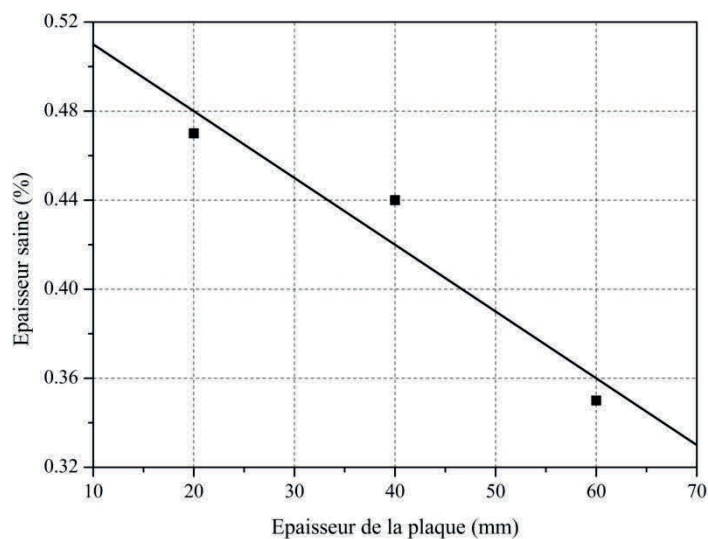


Figure V-51 : Evolution de l'épaisseur saine (non totalement déshydratée) du matériau en fonction de l'épaisseur initiale au temps ou a lieu le saut de température entre les paliers à la face non exposée.

Dans la zone de convection, l'évolution de la température et de l'humidité relative pour les essais de 20 et 60 mm est présentée sur les Figure V-52, Figure V-53 Figure V-54 et Figure V-55.

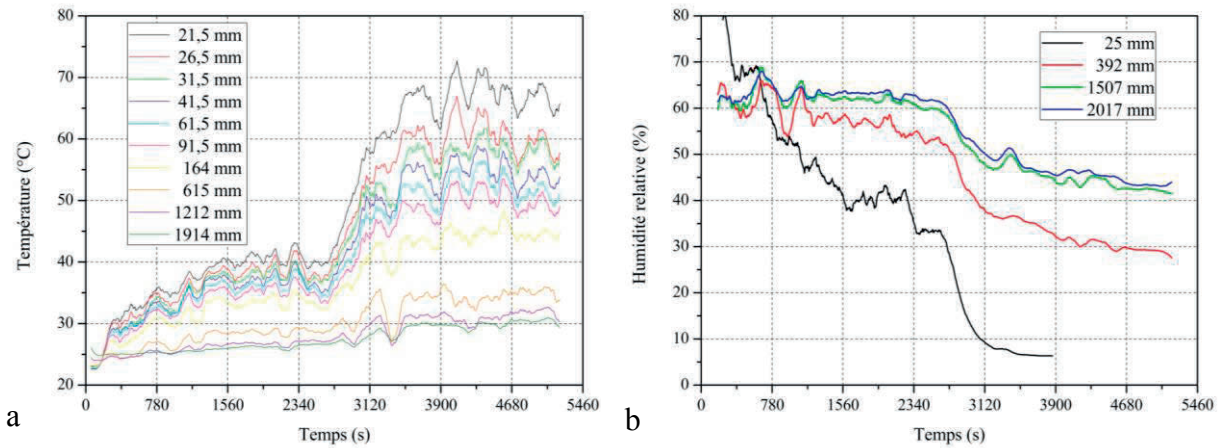


Figure V-52 : Evolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) au cours du temps dans la zone de convection pour essai de 1h30 sur une plaque de 20 mm. La position de référence est la face froide de la plaque.

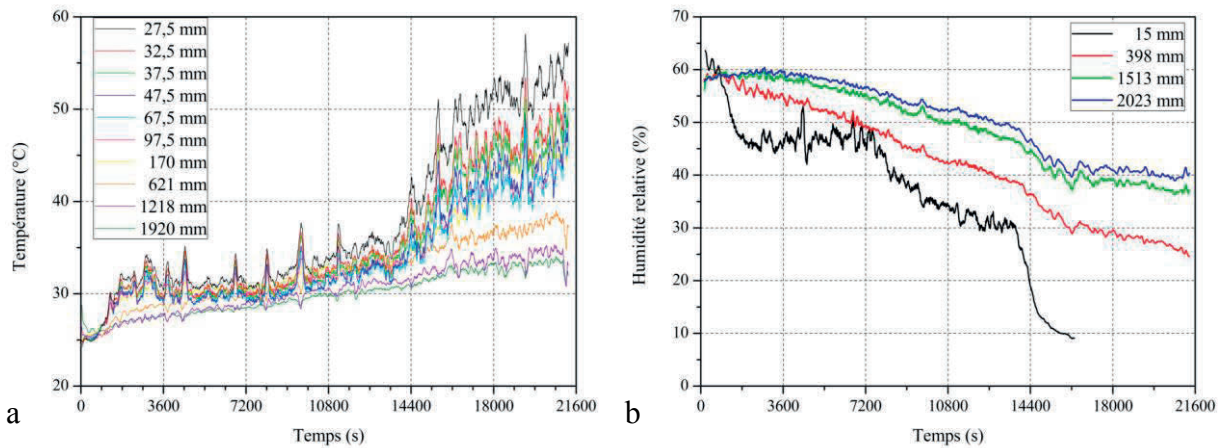


Figure V-53 : Evolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) au cours du temps dans la zone de convection pour essai de 6h sur une plaque de 60 mm. La position de référence est la face froide de la plaque.

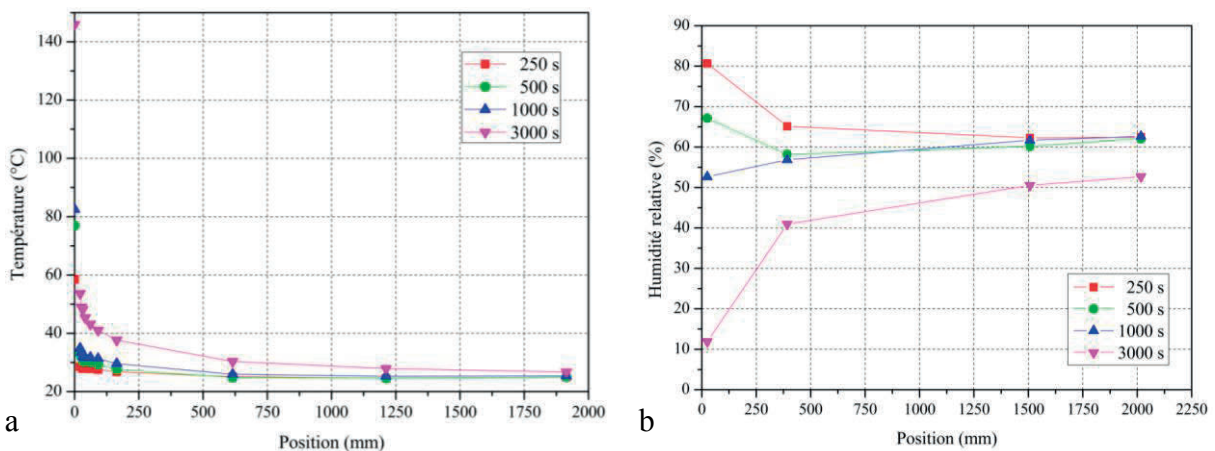


Figure V-54 : Gradients thermique (a) et hydrique (b) dans la zone de convection à différents instants pour une épaisseur de 20 mm.

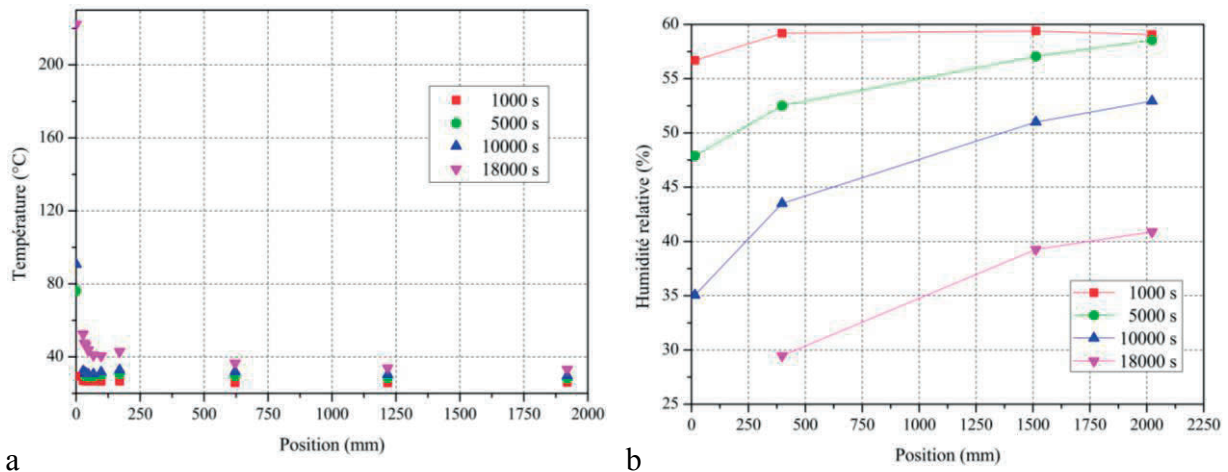


Figure V-55 : Gradients thermique (a) et hydrique (b) dans la zone de convection à différents instants pour une épaisseur de 60 mm.

Ces résultats sont similaires à ceux observés pour les essais réalisés sur les plaques de 40 mm. On retrouve la signature du signal de température en face froide, pour les capteurs de température situés à proximité de la paroi. Dans cette zone, on retrouve le fort gradient thermique caractéristique d'une couche limite thermique à la paroi. Les capteurs plus éloignés étant faiblement affecté.

Le signal d'humidité relative évolue de même par palier dépendamment du signal de température en face froide et donc de l'état hydrique du panneau. Comme nous avons pu l'identifier pour la plaque de 40 mm, le signal d'humidité relative au voisinage de la face froide présente un palier. Celui-ci est significatif d'un apport d'eau dans la zone de convection : l'eau à l'état vapeur migre et percole au travers du matériau et jusqu'à la face froide. Ces temps sont présentés en fonction de l'épaisseur de la plaque considérée sur Figure V-56, montrant une relation linéaire.

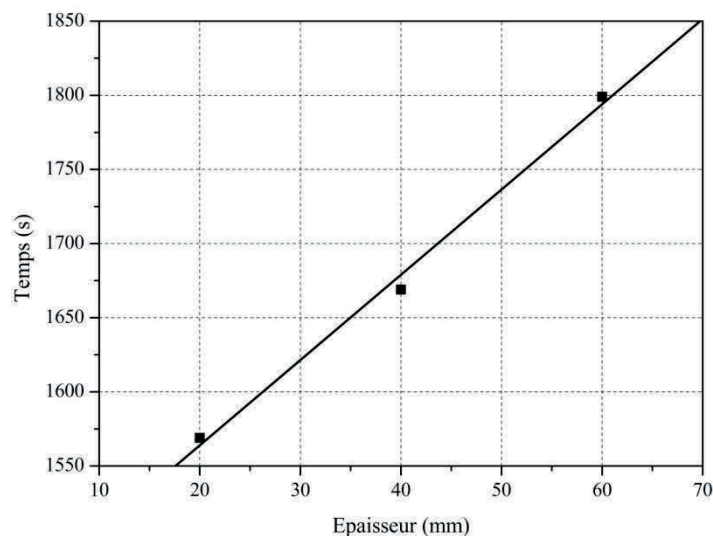


Figure V-56 : Evolution du temps du début de palier d'humidité relative en fonction de l'épaisseur du panneau.

A ce temps caractéristique, nous pouvons estimer l'état du matériau dans l'épaisseur de la plaque, en y associant les vitesses de front de propagation. L'épaisseur totalement déshydratée est alors de 13,6 mm, 14,0 mm et 14,6 mm pour les épaisseurs de plaque de 20, 40 et 60 mm respectivement. Ces résultats montrent qu'une épaisseur minimale doit être déshydratée pour que la vapeur d'eau migre de façon privilégiée vers la face froide, traverse le matériau et soit détectée au-delà de la face froide.

La Figure V-57 présente l'évolution du flux thermique moyen de la face froide pour chacun de ces essais. Pour les trois épaisseurs, le comportement est similaire mais décalé dans le temps. Plus l'épaisseur est importante, plus les signaux sont dilatés temporellement. Chacun de ces signaux possède une évolution semblable au signal de température en face froide qui y est associé. Le flux tend vers une valeur maximale de $1300 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$.

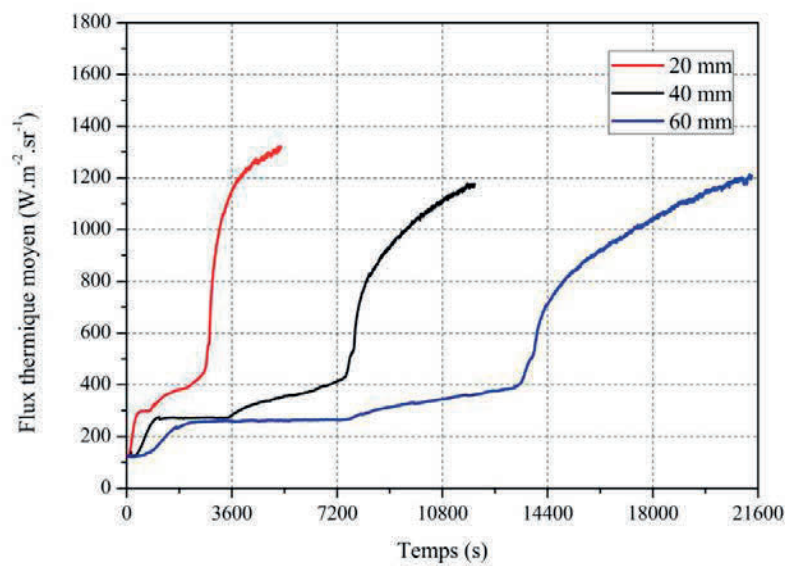


Figure V-57 : Evolution du flux thermique moyen au centre de la plaque au cours du temps, pour les différentes épaisseurs étudiées.

Les cartes de températures surfaciques sont présentées sur la Figure V-58 et la Figure V-59 pour les essais réalisés sur des plaques de 20 et 60 mm.

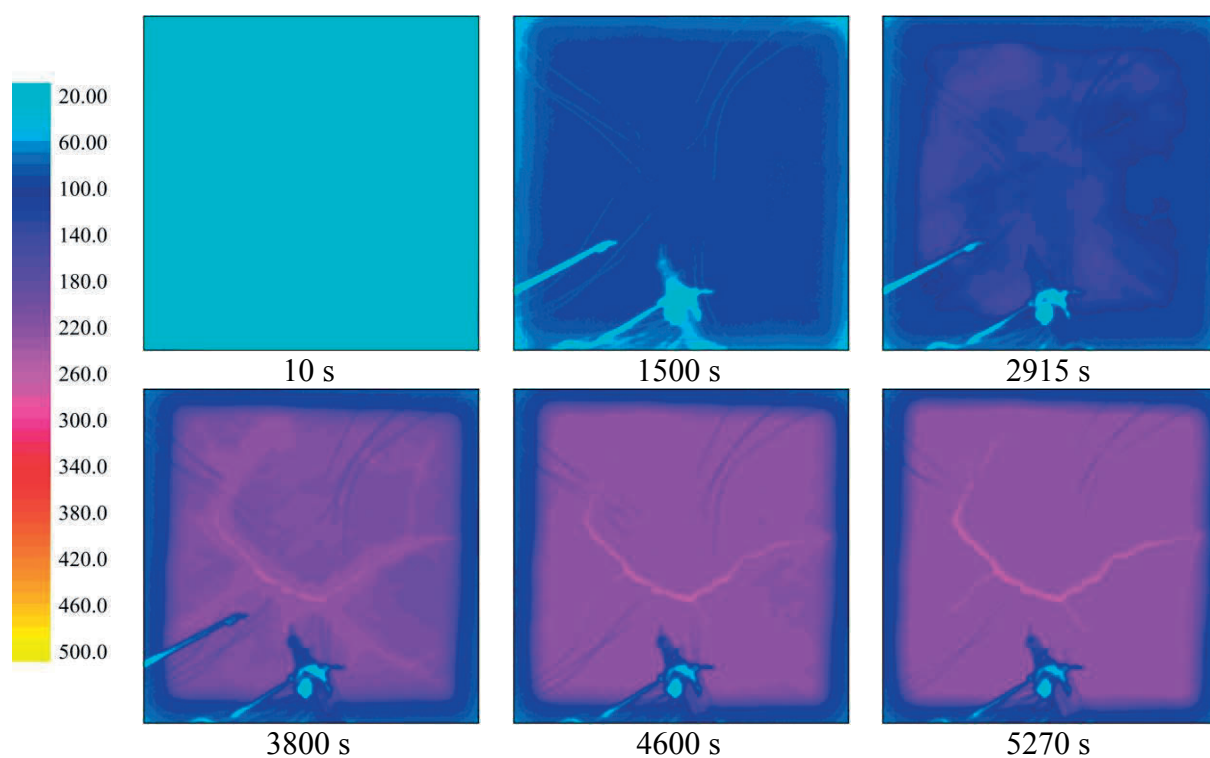


Figure V-58 : Cartes de températures surfaciques de la face non exposée pour un essai de 1h30 sur une plaque de 0 mm d'épaisseur.

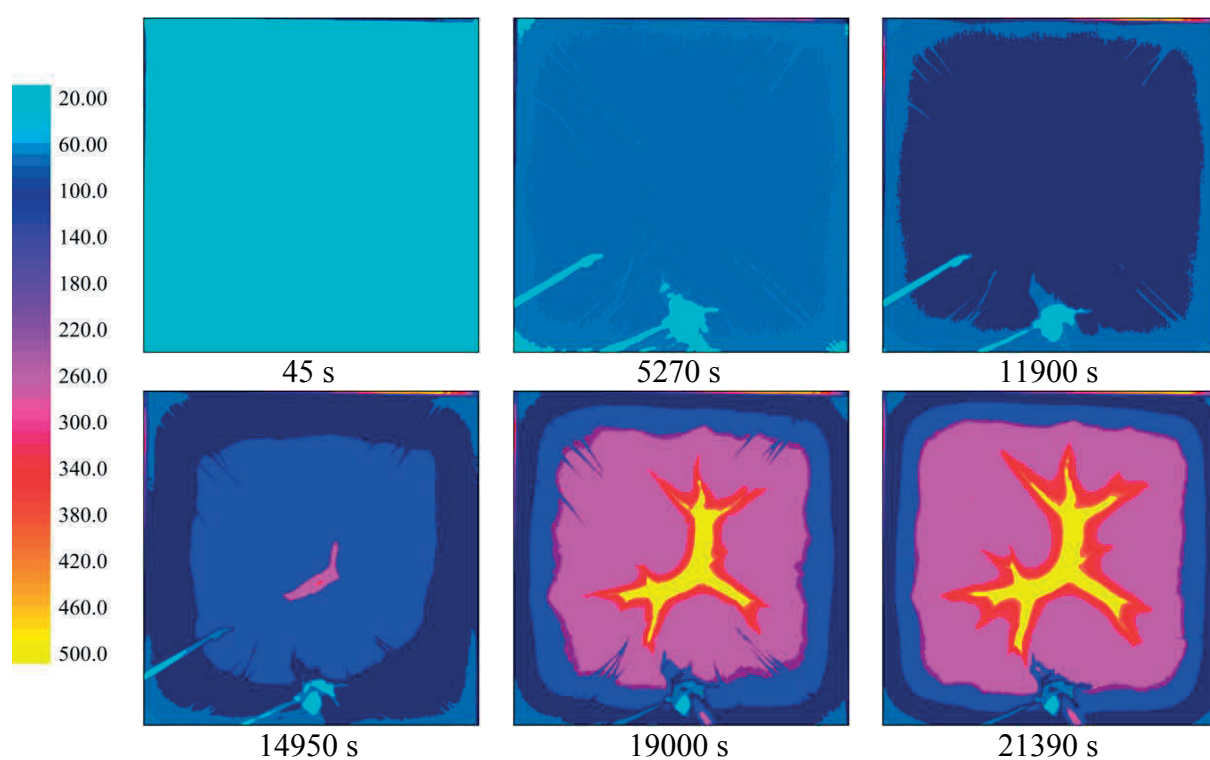


Figure V-59 : Cartes de températures surfaciques de la face non exposée pour un essai de 6h sur une plaque de 60 mm d'épaisseur.

Quelle que soit l'épaisseur, la température surfacique reste homogène jusqu'à l'apparition de fissures, ce temps augmentant avec l'épaisseur de la plaque. La fissuration est d'autant plus importante que l'épaisseur est faible.

La composition moyenne ainsi que la teneur en eau globale sont mesurées pour chaque épaisseur étudiée et comparées en fonction de la température sur les Figure V-60 et Figure V-61. Les résultats confirment que seule la température est responsable de ces évolutions. Cependant, pour la plaque de 60 mm, les mesures réalisées au voisinage de la face froide semblent surestimées. Il se peut que la coupe réalisée soit trop proche de la zone fissurée modifiant ainsi la température locale et la composition chimique du matériau.

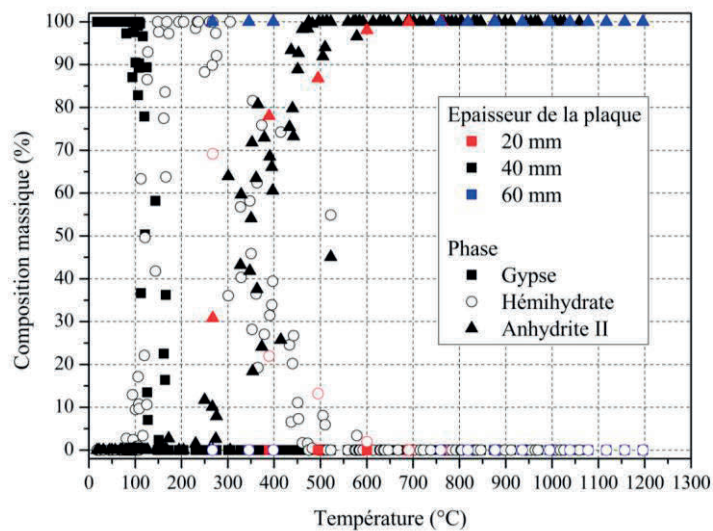


Figure V-60 : Evolution de la composition en sulfate de calcium des plaques de plâtre.

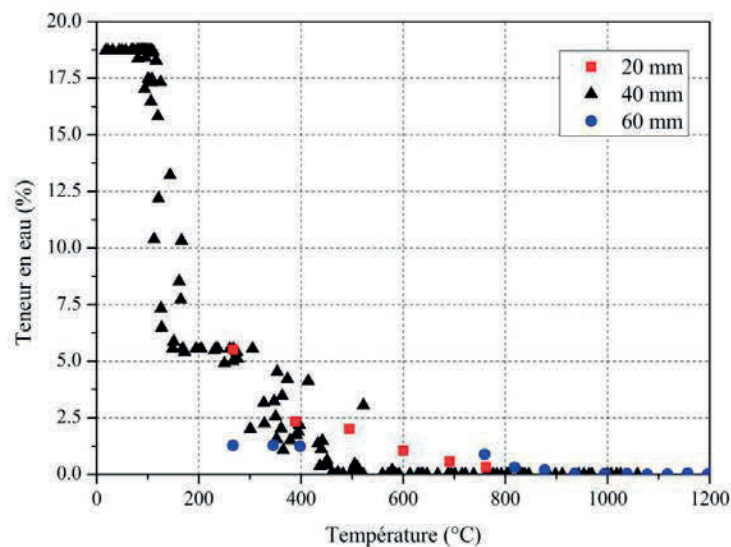


Figure V-61 : Teneur en eau globale mesurée en fonction de la température moyenne de l'épaisseur pour les plaques d'épaisseur 0, 40 et 60 mm.

L'évolution thermique de la porosité et de la masse volumique pour les plaques de 20, 40 et 60 mm sont présentées sur les Figure V-62 et Figure V-63. L'ensemble de ces données valident le comportement observé à la méso-échelle. A plus hautes températures, le comportement du matériau continue d'évoluer : le milieu se densifie.

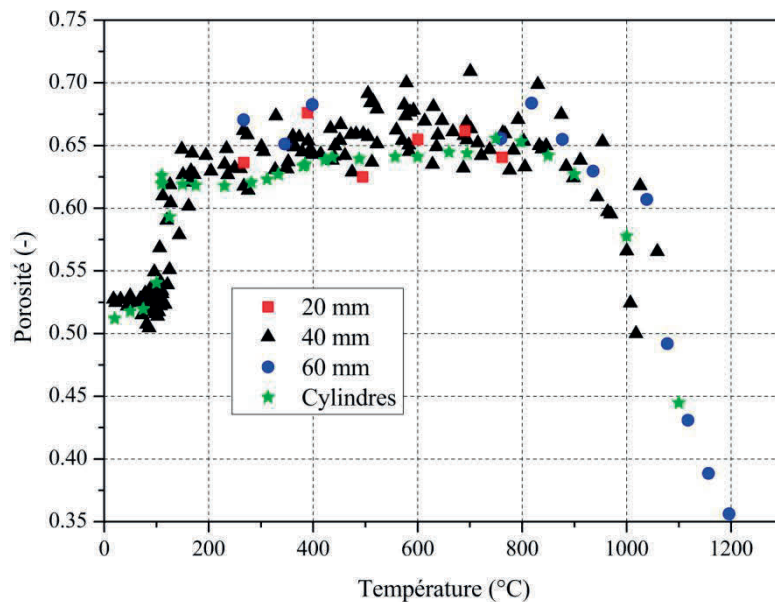


Figure V-62 : Evolution de la porosité en fonction de la température moyenne de l'épaisseur étudiée pour les plaques de différentes épaisseurs et pour les échantillons cylindriques étudiés dans le chapitre IV.

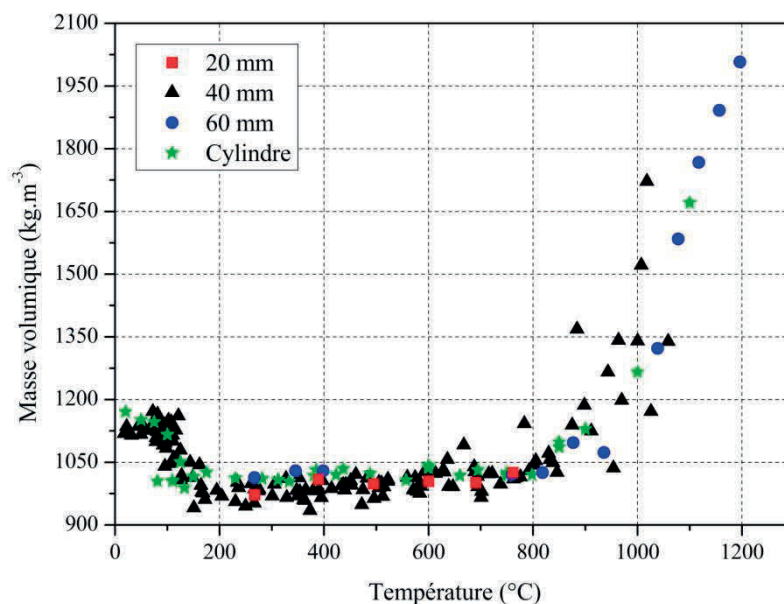


Figure V-63 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température moyenne de l'épaisseur étudiée pour les plaques de différentes épaisseurs et pour les échantillons cylindriques étudiés dans le chapitre IV.

La déformée des plaques mesurées est présentée sur la Figure V-64. Pour des panneaux supérieurs à 40 mm, le comportement est identique à celui précédemment identifié. Le panneau présente des déformations uniquement lorsque des fissures apparaissent. Pour la plaque de 0 mm, en début d'essai un phénomène de gonflement semble tout d'abord se mettre en place. La déformation reste alors stable puis la plaque s'effondre de plus en plus avec le temps. Le rôle de l'épaisseur semble ici prépondérant. L'intégrité mécanique de panneau mince est affectée dès le début de l'essai, contrairement aux panneaux plus épais.

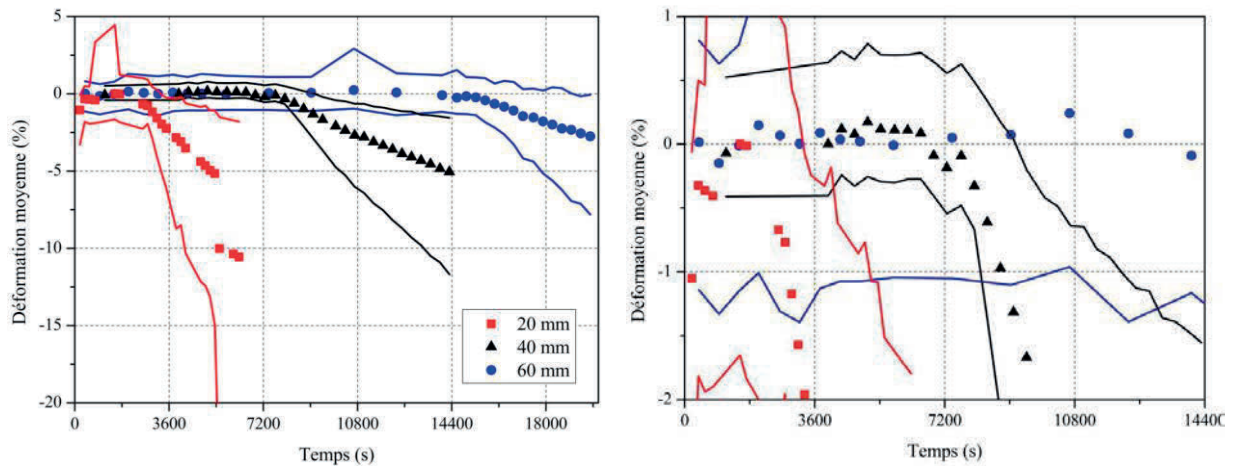


Figure V-64 : Déformée des plaques de plâtre d'épaisseur 0, 40 et 60 mm.

La profondeur de fissuration relative obtenue pour les différents essais réalisés est présentée sur la Figure V-65. Les résultats obtenus pour le 60 mm se positionnent dans le prolongement de la loi établie pour le 40 mm ; alors que pour le 20 mm, nous nous trouvons sur le palier de profondeur de fissuration, l'endommagement du matériau est trop important.

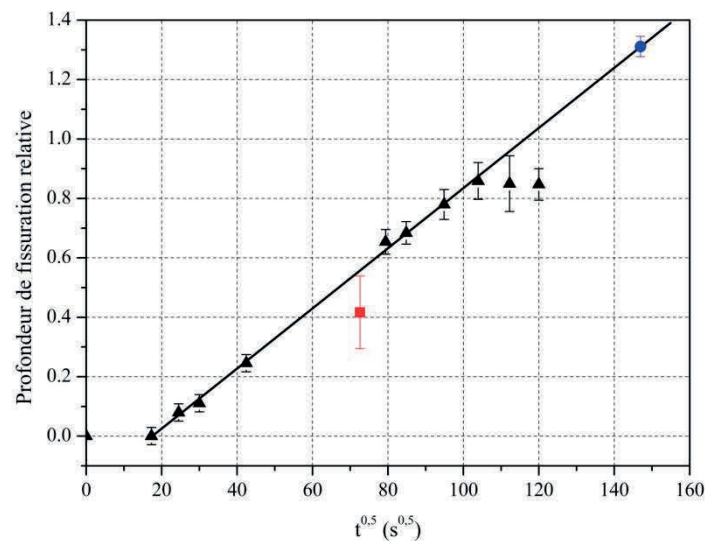


Figure V-65 : Evolution de la profondeur de fissuration relative en fonction de la racine du temps, pour les épaisseurs étudiées. Une épaisseur normalisée de 40 mm est imposée.

V.3 Conclusion

Le comportement de plaque de plâtre pris d'épaisseur variable, dont une des faces est sollicitée thermiquement (ISO 834) est étudié suivant une démarche thermique, hydrique, chimique, structurale et mécanique.

Un transfert thermique s'installe se propageant de la face chaude vers la face froide. Les signaux de température permettent d'accéder aux vitesses de propagation du début et de la fin de propagation mettant en avant une épaisseur unique de 17 mm nécessaire au ralentissement de la propagation par consommation de chaleur latente.

Cette élévation de température va engendrer une déshydratation du matériau : le gypse se transforme en hémihydrate puis en anhydrite II. A ces changements de phases sont associés une modification du transfert hydrique (production de vapeur d'eau) mais également des modifications structurales, identifiées au préalable à l'échelle des cylindres (dilatométrie, porosité, masse volumique), se répercutant sur les propriétés mécaniques du système. En face chaude, après une durée critique, les modifications structurales sont telles que les contraintes internes générées deviennent supérieures à la contrainte limite à la rupture en traction du matériau : un faïençage se met en place. Celui-ci se propage au travers du matériau par le développement de fissures voir de fractures.

Ces fissures modifient les propriétés de transferts thermiques de la zone endommagée. Cependant, bien que certaines fissures traversantes soient détectées par imagerie infrarouge, aucune fuite thermique n'est détectée en ces précurseurs de rupture avant la consommation totale de chaleur latente. Pour des temps supérieurs, la zone endommagée chimiquement et mécaniquement devient prépondérante, le matériau s'affaisse conduisant à la rupture : la protection thermique n'est plus assurée.

Ces modifications vont également se répercuter sur l'environnement à protéger tant sur le plan thermique que sur le plan hydrique. L'impact étant non négligeable après l'ouverture consécutive de fissures.

L'interdépendance de ces grandeurs est illustrée sur la Figure V-66 pour un instant t donné pour une plaque de 40 mm. Celui-ci est choisi à 3600 s, temps proche de celui où le saut de palier de température a lieu en face froide. On note une différence entre le front de déshydratation calculé à partir des vitesses de déshydratation et celui déterminé grâce aux analyses chimiques. Les paramètres utilisés n'étant pas strictement identiques nous nous trouvons dans l'erreur de mesure : l'épaisseur entre ces deux fronts correspond en réalité à la présence d'anhydrite III à chaud. L'épaisseur de matériau totalement déshydraté et l'épaisseur fissurée représente toutes deux presque la moitié de la plaque. L'épaisseur saine reste suffisamment importante par rapport à celle endommagée pour que le matériau conserve ces propriétés protectrices.

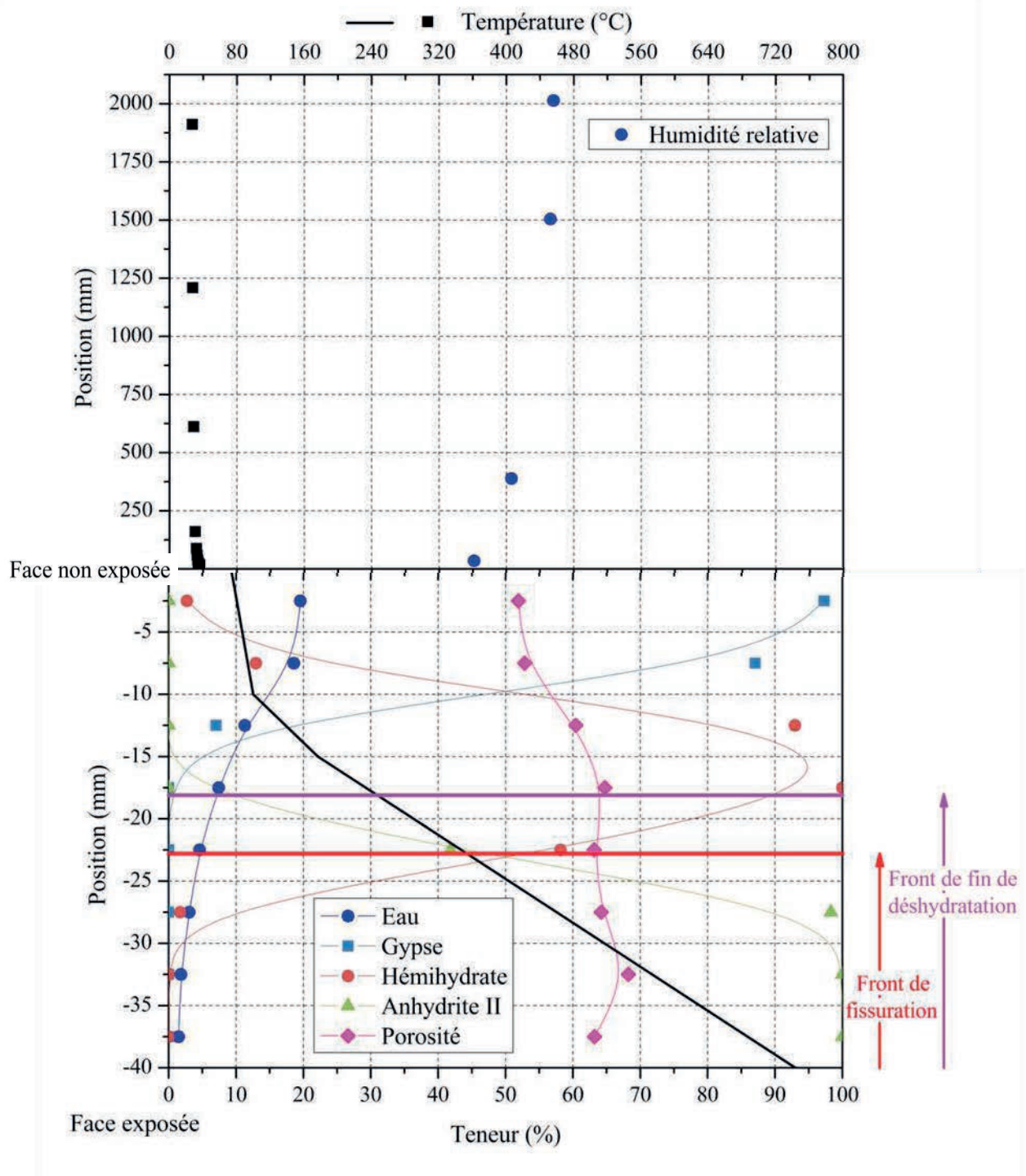


Figure V-66 : Représentation des différentes grandeurs caractérisées après 3600 s de test thermique réalisé sur une plaque de 40 mm et chauffée sur une face par le standard ISO 834.

La description du matériau dans sa globalité montre que la température est le paramètre clé contrôlant l'évolution de ces propriétés mais que leur explication réside dans l'étude de la micro-échelle. En effet, la compétition entre changements de phases et réorganisation structurale va conditionner l'évolution de ces paramètres. Les modifications structurales corroborent les résultats obtenus sur cylindres car de dimensions inférieures à la taille limite de 11,5 mm mise en avant.

La modification de l'épaisseur va principalement jouer sur les temps de protection effectifs augmentant avec l'épaisseur. Cependant, pour les panneaux de faible épaisseur, il semble que les variations dilatométriques associées aux changements modifient la stabilité mécanique du matériau. Le panneau présente des déformations dues au gonflement en début d'essai, précipitant la dégradation mécanique et donc la perte de protection.

Ces travaux permettent également de valider l'ensemble des protocoles utilisés bien que des améliorations peuvent encore être apportées notamment sur le positionnement des capteurs en cour d'essai.

Chapitre VI Influence de la formulation : Cas d'un mélange fumée de silice/plâtre.

Pour améliorer la tenue au feu de matériaux de protection à base de gypse, différentes solutions peuvent être envisagées comme ralentir le transfert de chaleur par ajout de matériaux à faible conductivité thermique ou à chaleur latente, ou encore modifier les propriétés mécaniques du plâtre, pour diminuer le retrait, la fissuration, la fracturation et ainsi améliorer sa tenue au feu.

Une alternative envisagée est l'incorporation de fumée de silice au mélange initial qui permet de diminuer la conductivité thermique du matériau à température ambiante dans des proportions variables dépendantes de la proportion ajoutée (Figure VI-1a) comme ont pu le montrer Féjéan *et al.* [107] et Baux *et al.* [108]. Ces mélanges permettent également de réduire les phénomènes de retrait gonflement allant jusqu'à inverser les tendances à fortes concentrations [109]. Ceci engendre une réduction voire une disparition du faïençage en face froide. Cependant, les résistances mécaniques sont amoindries par la présence de fumée de silice (Figure VI-1b). Un équilibre entre ces propriétés est donc à trouver.

Dans cette optique et afin de transposer les méthodes de caractérisation mises en place pour des matériaux à base de gypse, une caractérisation multi-échelles de mélanges fumée de silice/plâtre est mise en œuvre.

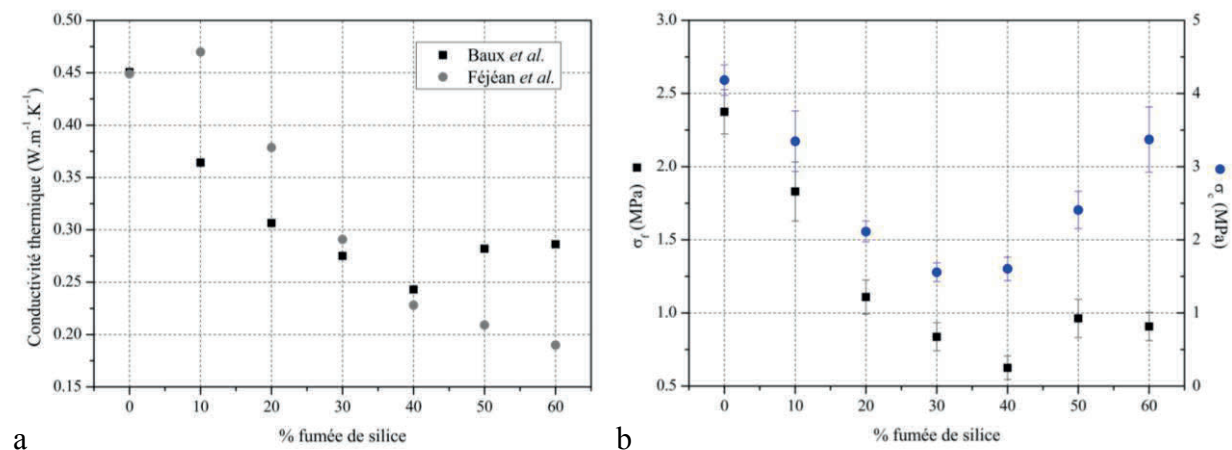


Figure VI-1 : Influence de la teneur massique en fumée de silice sur la conductivité thermique (a) [107] [108] et les résistances mécaniques (b) [108].

VI.1 Préparation des échantillons

Des échantillons de géométries différentes sont préparés : éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³, éprouvettes cylindriques de diamètre 8 mm et de hauteur 10 mm et plaques de 550 x 550 x 40 cm³.

Ces échantillons sont préparés de manière similaire aux échantillons de plâtre seul, les poudres de plâtre et de fumée de silice étant au préalable mélangées et homogénéisées.

Les éprouvettes cylindriques sont réalisées avec différents rapports massiques fumée de silice/plâtre : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6. Le taux de gâchage (matière sèche/eau) est quant à lui conservé constant à 0,65. Dans la suite des travaux, ces échantillons seront désignés en fonction du rapport massique plâtre fumée de silice soit 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 %.

Les éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ sont, elles, préparées avec un rapport massique fixé à 30 % et un taux de gâchage variant de 0,45 à 0,95.

Les plaques de 40 mm d'épaisseur sont préparées pour un rapport fumée de silice/plâtre de 30 % et un taux de gâchage de 0,65.

VI.2 Caractérisation microstructurale

VI.2.1 Fumée de silice

Dans un premier temps, la fumée de silice seule a été caractérisée par diffraction des rayons X, MEB et ATD/ATG. La fumée de silice utilisée est amorphe comme le montre le diffractogramme (Figure VI-2) à température ambiante. Après traitement thermique, la fumée de silice cristallise. A 920°C, du quartz se forme puis de la cristobalite au-delà de 960°C. Ces changements de phases sont exothermiques comme le montrent les analyses thermiques (Figure VI-3).

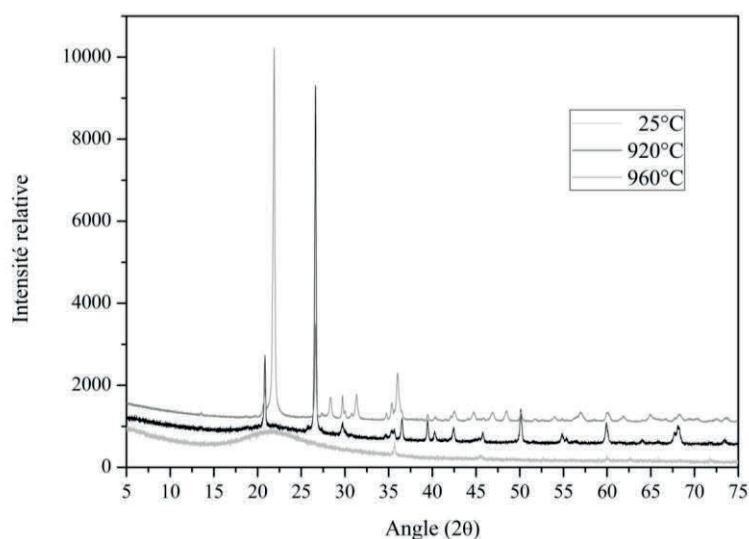


Figure VI-2 : Diffractogramme de la fumée de silice avant et après traitements thermiques.

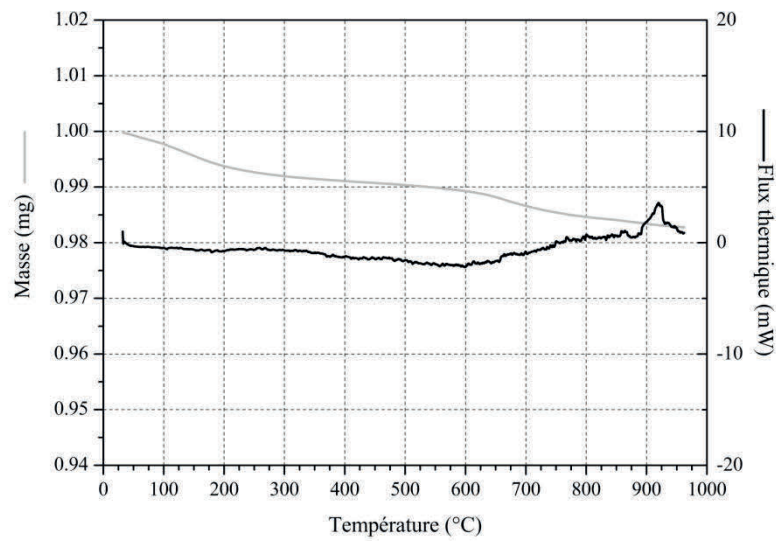


Figure VI-3 : Analyses thermiques de la fumée de silice.

Les micrographes obtenus présentent une fumée de silice de morphologie sphérique et de dimensions variables (40-400 nm) (Figure VI-4).

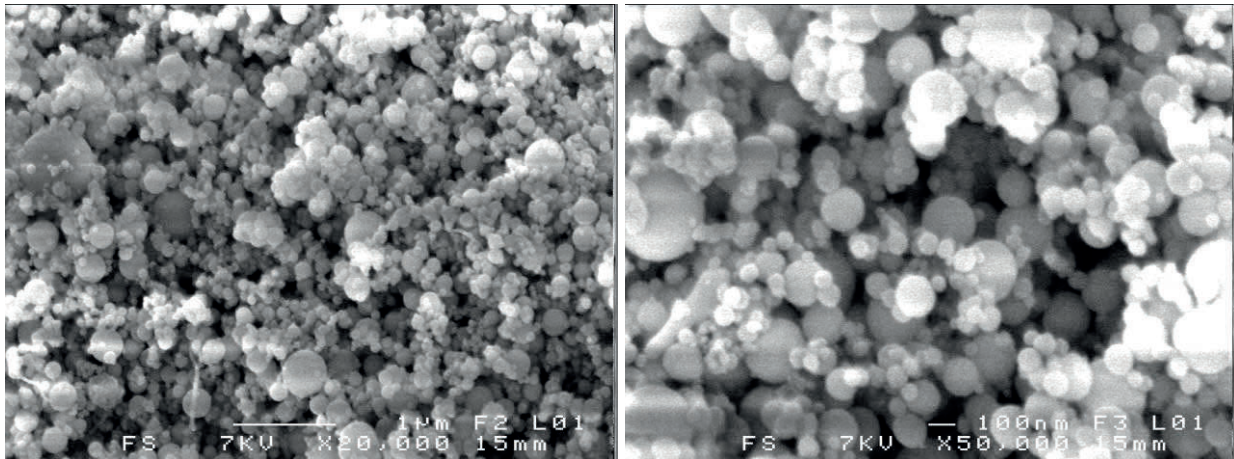


Figure VI-4 : Photographies MEB de la fumée de silice.

VI.2.2 Mélange fumée de silice/plâtre

Les mélanges fumée de silice/plâtre sont également caractérisés. Les diffractogrammes présentés sur la Figure VI-5 permettent d'identifier les phases en présence : le gypse et la fumée de silice.

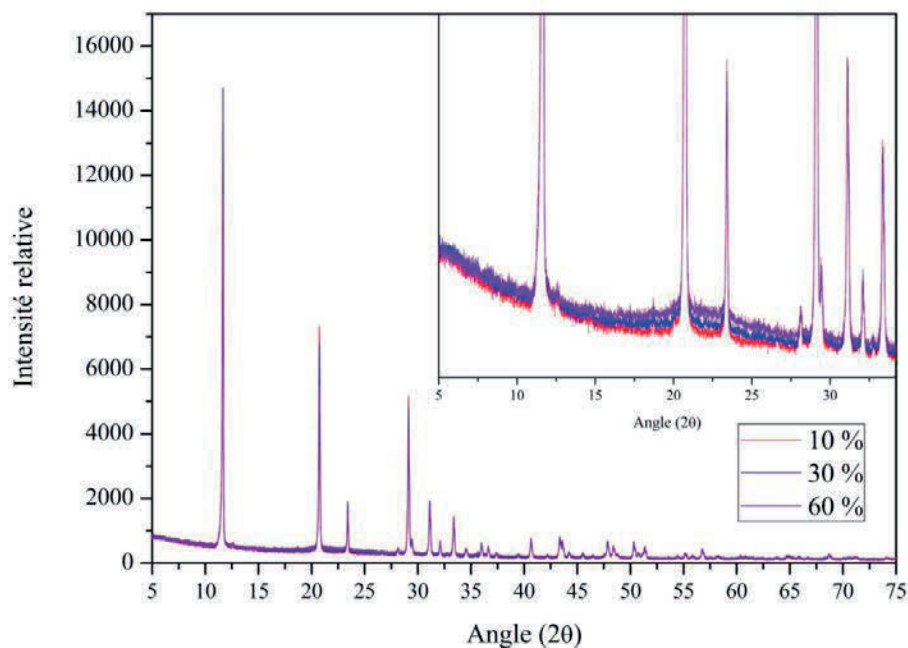


Figure VI-5 : Diffractogrammes des mélanges fumée de silice/plâtre.

La composition du mélange est déterminée par analyses thermiques (Figure VI-6). Les teneurs massiques en gypse et en calcite sont présentées dans le Tableau VI-1. Jusqu'à une température de 750°C, les changements de phases observés sont ceux du gypse. Au-delà de cette température, une perte de masse est observée et un phénomène endothermique semble y être associé.

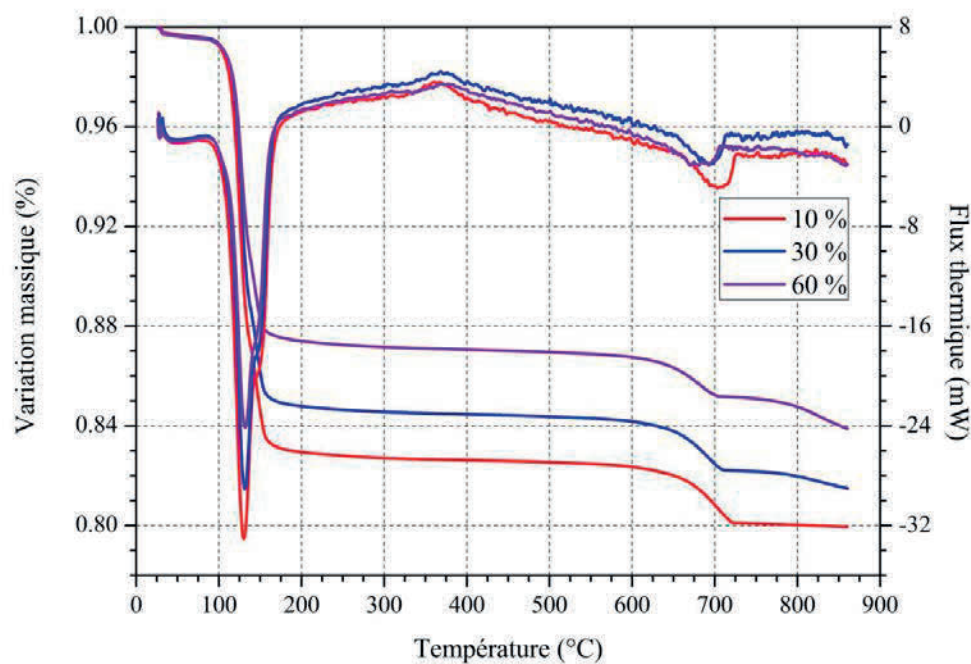


Figure VI-6 : ATG et ATD réalisées sur les mélanges fumée de silice/plâtre ayant un rapport massique de 10, 30 et 60 %.

Tableau VI-1: Composition massique des différents mélanges fumée de silice/plâtre.

Teneur massique (%)	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
Eau adsorbée	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
Gypse	79,7	75,7	71,1	65,4	61,8	57,9
Calcite	5,5	4,8	4,7	4,1	4,1	4,1

Des thermo-diffractogrammes sont réalisés, pour le mélange à 30 %, et présentés sur la Figure VI-7. Seuls les différents changements de phases du gypse sont observés dans un premier temps. A température supérieure à 1020°C, la wollastonite, CaSiO_3 , se forme, et la perte de masse observée est due à un dégagement gazeux [110].

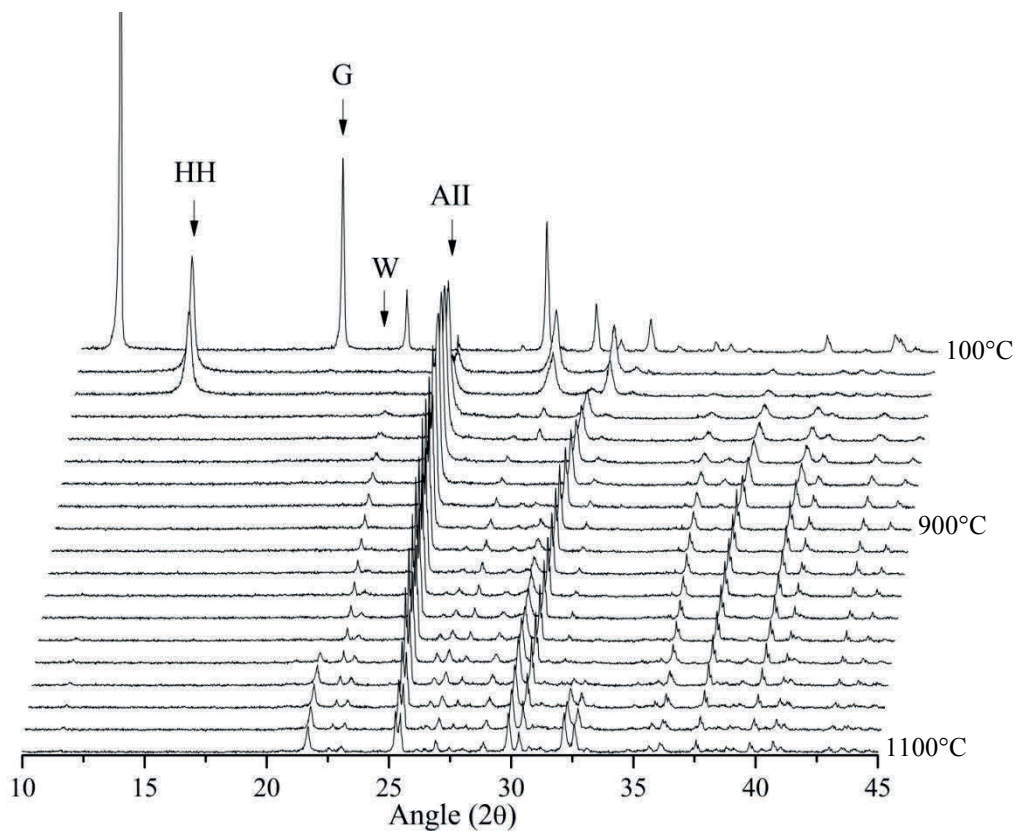


Figure VI-7 : Diffractogrammes thermo-dépendant du mélange fumée de silice/plâtre pour un rapport massique de 30 %. Un scan est réalisé tous les 100°C entre 100 et 900°C puis tous les 0°C jusqu'à 1100°C. Les flèches annotées des initiales G, HH, AII, et W font références respectivement aux pics de diffraction caractéristiques des phases suivantes : gypse, hémihydrate, anhydrite II et wollastonite.

VI.3 Caractérisation à la méso-échelle

Les propriétés thermo-dépendantes sont caractérisées à la méso-échelle. L'influence de la teneur en fumée de silice, à taux de gâchage fixé, est étudiée sur des éprouvettes

cylindriques sollicitées thermiquement (1h en conditions isotherme et isotrope). La caractérisation reprend l'ensemble des points étudiés pour le plâtre pris : masse, dilatométrie, masse volumique, porosité et résistance en compression résiduelle.

L'influence de la teneur en eau pour un rapport massique (fumée de silice/plâtre) de 30 % est abordée par la caractérisation mécanique d'éprouvettes 4 x 4 x 16 sollicitées ou non thermiquement.

VI.3.1 Eprouvettes cylindriques

VI.3.1.1 Masse

La masse des échantillons est suivie pour chaque sollicitation thermique à la sortie du four (Figure VI-8a) et après refroidissement des échantillons (Figure VI-9b).

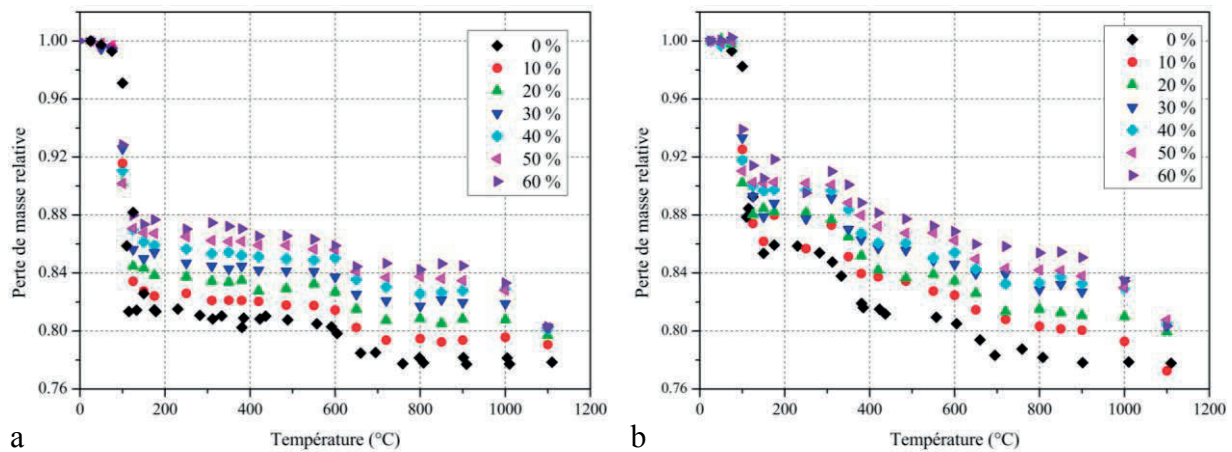


Figure VI-8 : Perte de masse relative pour des cylindres de mélanges fumée de silice/plâtre après une sollicitation isotherme et quasi-isotrope d'une heure, en fonction de la température à chaud (a) et après refroidissement (b).

Jusqu'à 00°, le signal de masse à chaud et à froid évoluent de manière similaire à celle du plâtre. A chaud, on observe une diminution de la masse entre 75 et 175°C jusqu'à un palier massique ayant pour valeur 82,3, 83,6, 84,7, 85,5, 86,4 et 87,3 % pour les dosages 10, 0, 0, 40, 50 et 60 % respectivement, suivi d'une seconde perte de masse entre 450 et 650°C pour atteindre un nouveau palier de 79,4, 80,7, 82,0, 82,8, 83,6 et 84,5 %. A froid, la description est similaire avec l'apparition d'un autre palier pour des températures comprises entre 175 et 00°C due à la réhydratation de l'anhydrite III en présence, ayant pour valeur respective 86,9, 88,1, 88,6, 89,8, 90,2 et 90,9 %. Pour des températures supérieures à 900°C, la masse diminue et de la wollastonite est formée. Le comportement massique des mélanges à chaud est semblable à celui observé à la micro-échelle.

Une autre manière de montrer que ces variations massiques observés jusqu'à 00°C, sont uniquement imputables au gypse en présence est de comparer les données pour une teneur en gypse identique.

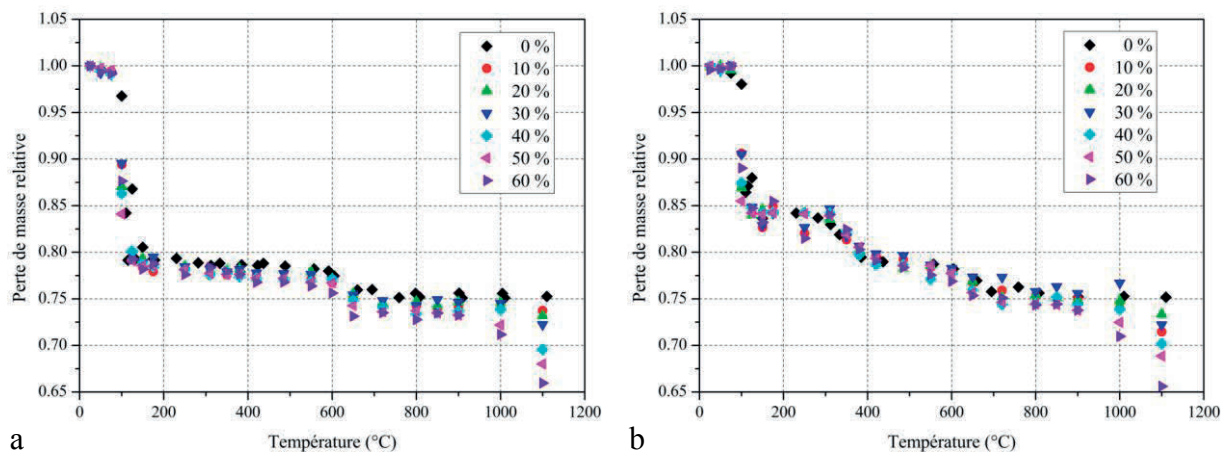


Figure VI-9 : Perte de masse relative normalisée par la teneur en gypse pour des cylindres de mélanges fumée de silice/plâtre après une sollicitation isotherme et quasi-isotrope pendant une durée d'une heure, en fonction de la température à chaud (a) et après refroidissement (b).

La valeur initiale du signal ainsi calculée est fixée à 1 et les pertes de masse sont présentées sur la Figure VI-9. Une courbe unique décrit les signaux de perte de masse jusqu'à 900°C aussi bien à chaud qu'après refroidissement, ce qui confirme que seule le plâtre pris en présence conditionne la réponse du signal de masse. A plus haute température, la perte de masse augmente avec la teneur en fumée de silice. Son évolution en fonction de la teneur en gypse est présentée sur la Figure VI-10. Il semble que la réactivité des mélanges soit plus grande lorsque la teneur en fumée de silice dépasse les 40 %. Les données disponibles ne permettent pas cependant d'étayer cette théorie.

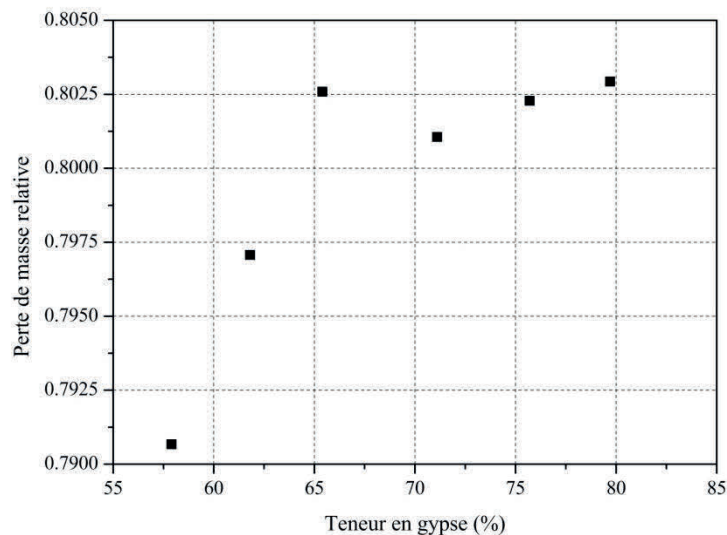


Figure VI-10 : Perte de masse finale en fonction de la teneur initiale en gypse.

Seul le comportement à haute température est modifié par la présence de fumée de silice. Dans la suite de l'étude, l'ensemble des données sera systématiquement ramené à une teneur en gypse identique afin de discerner les modifications induites par la présence de fumée de silice.

VI.3.1.2 Comportement dilatométrique

Le caractère isotrope des variations dimensionnelles est vérifié en comparant les variations dimensionnelles de la hauteur et du diamètre (Figure VI-11). Ceci étant, seuls les résultats obtenus par mesures du diamètre sont présentés dans la suite de l'étude.

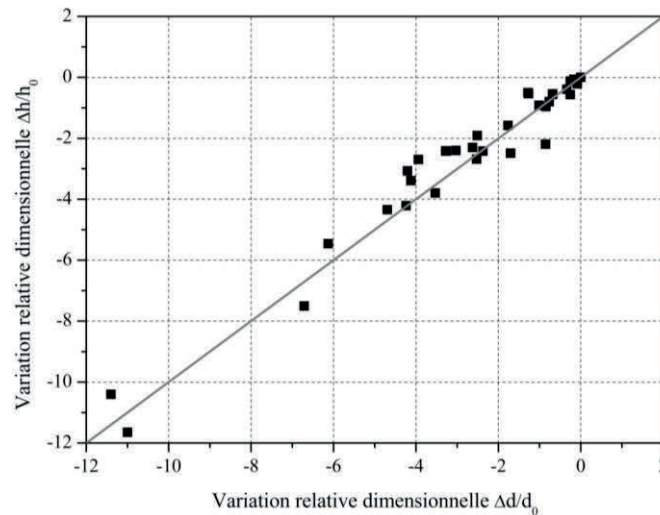


Figure VI-11 : Déformations de la hauteur en fonction des déformations du diamètre pour des cylindres de plâtre pris et de fumée de silice de 8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur soumis à une chauffe quasi-isotrope et isotherme pendant une heure.

Pour un dosage de 50%, les mesures réalisées à la sortie du four et après refroidissement sont comparées sur la Figure VI-12. Pour des températures inférieures à 00°C , le refroidissement n'induit pas de variations volumiques, alors qu'à des températures supérieures, le retrait semble augmenter.

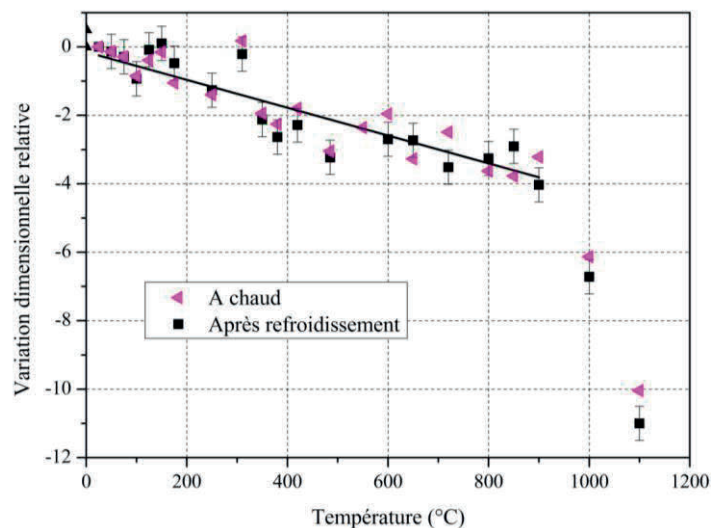


Figure VI-12 : Comparaison du comportement dilatométrique à chaud puis après refroidissement pour le mélange à 60 %. La droite représente le coefficient de dilatation du mélange pour des températures allant jusqu'à 00° C.

Les variations dimensionnelles mesurées à chaud pour l'ensemble des dosages sont présentés sur la Figure VI-13.

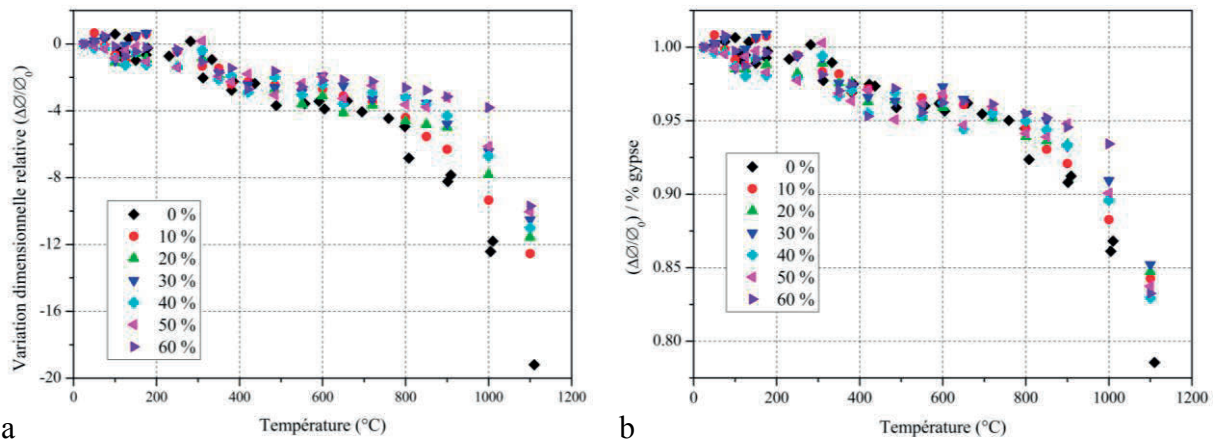


Figure VI-13 : Variations dimensionnelles (a) et variations dimensionnelles ramenées à une même teneur en gypse (b) de cylindres de plâtre pris et de fumée de silice de 8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur soumis à une chauffe quasi-isotrope et isotherme pendant une heure.

A faible température, la fumée de silice endigue le gonflement du matériau, le matériau subit un retrait constant. Un comportement unique semble apparaître indépendamment de la teneur en fumée de silice, pour les valeurs ramenées à une proportion de gypse identique (Figure VI-13b) jusqu'à 1000°C. Au-delà de cette température, la présence de fumée de silice modifie les variations volumiques en diminuant le retrait. Plus la teneur en fumée de silice est importante, moins le retrait est important. Pour une température de 1100°C, les variations dimensionnelles sont présentées sur la Figure VI-14.

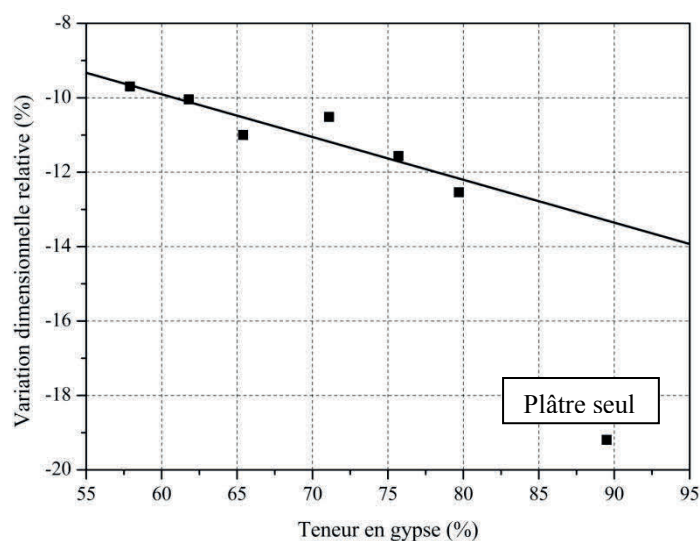


Figure VI-14 : Variations dimensionnelles relative à 1100°C en fonction de la teneur initiale en gypse.

Le comportement observé est dépendant de la teneur initiale en gypse et donc de la fumée de silice pour les mélanges. Si l'on extrapole le signal obtenu pour les mélanges au cas du plâtre seul le retrait serait alors diminué de 6 %.

Un coefficient de dilatation thermique pour chacune de ces compositions est estimé entre 25 et 900°C. Celui-ci est représenté pour un mélange de 50 % sur la Figure VI-12. Son évolution est dépendante de la teneur en gypse comme le présente la Figure VI-15.

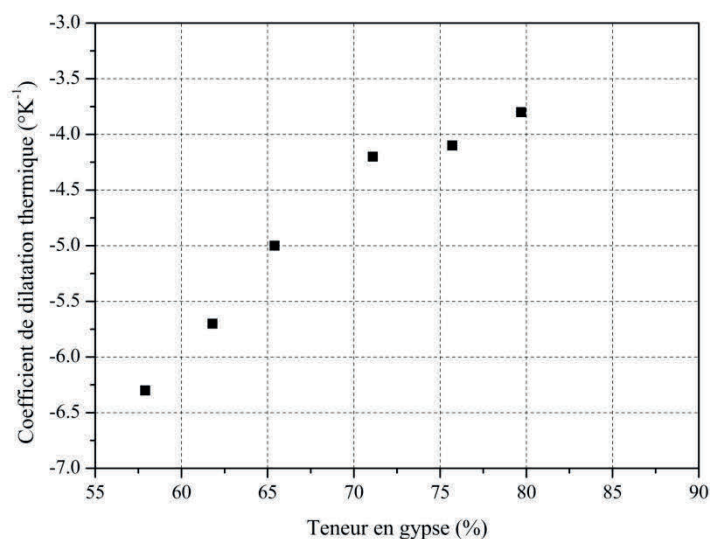


Figure VI-15 : Evolution du coefficient de dilatation thermique calculée entre 25 et 900°C en fonction de la teneur initiale en gypse.

VI.3.1.3 Masse volumique

A température ambiante, la masse volumique diminue avec l'ajout de fumée de silice (Tableau VI-2, Figure VI-16). La masse volumique des mélanges est directement liée à la teneur en gypse. L'ajout de fumée de silice diminue faiblement la masse volumique.

Tableau VI-2 : Masse volumique (kg.m^{-3}) mesurée à température ambiante des différents mélanges, non sollicités thermiquement et après sollicitation thermique d'une heure à 1100°C

Teneur en fumée de silice	25°C	1100°C
0 %	1171	1671
10 %	1132	1332
20 %	1104	1286
30 %	1087	1266
40 %	1086	1224
50 %	1068	1199
60 %	1071	1140

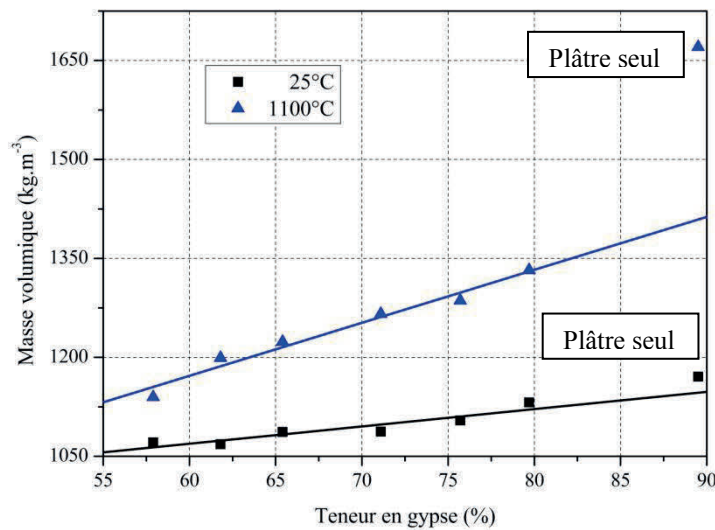


Figure VI-16 : Masse volumique mesurée initialement à température ambiante pour les différents mélanges fumée de silice/plâtre.

L'évolution de la masse volumique est présentée sur la Figure VI-17. L'ajout de fumée de silice réduit l'amplitude des variations de la masse volumique bien que conservant une description similaire. Jusqu'à 1000°C, les données comparées pour une teneur de gypse constante décrivent une courbe maîtresse. Ces évolutions sont uniquement dues à la proportion de gypse présente dans le matériau. A haute température, la masse volumique est fortement diminuée par l'ajout de fumée de silice comme le présente le Tableau VI-2 et la Figure VI-16. L'évolution de la masse volumique est alors dépendante de la teneur initiale en gypse en présence de fumée de silice.

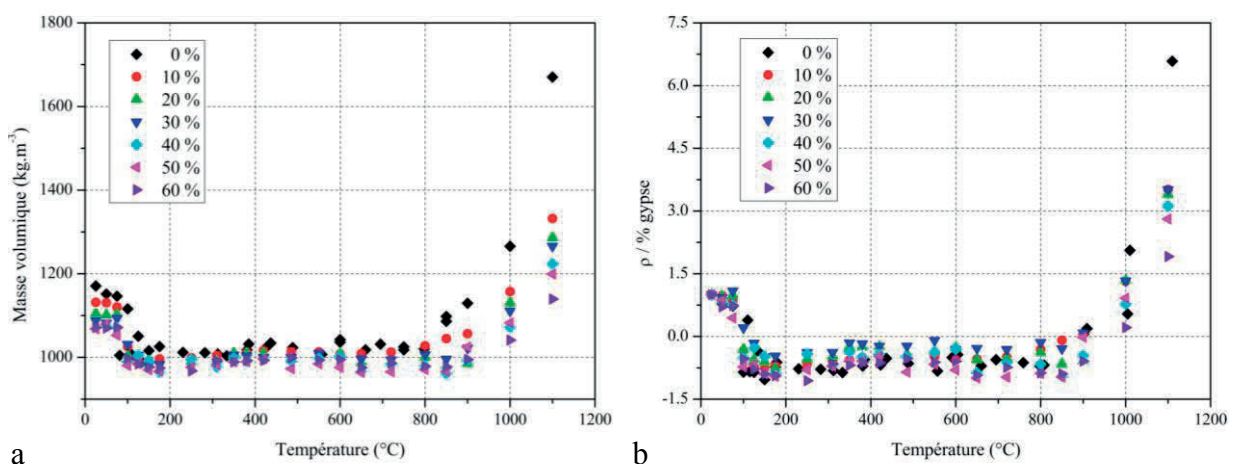


Figure VI-17 : Evolution de la masse volumique (a) et de la masse volumique ramenée à une teneur en gypse unique (b) obtenue par saturation en fonction de la température de cylindres pour les différents dosages fumée de silice/plâtre étudiés.

VI.3.1.4 Porosité

Les valeurs de porosité mesurées à température ambiante sur le matériau non sollicité sont présentées dans le Tableau VI-3. La porosité augmente avec l'augmentation de fumée de silice. En effet, la fumée de silice n'interagit ni avec l'eau ni avec le plâtre. Sur la Figure VI-18, ces résultats sont comparés à ceux que l'on obtiendrait si la variation d'apport en eau influait uniquement sur le taux de gâchage E/P. La porosité ainsi calculée est plus élevée : la variation de la teneur en fumée de silice à apport d'eau fixé revient donc à modifier le taux de gâchage du plâtre où la fumée de silice vient combler la porosité créée par le surplus d'eau.

Tableau VI-3 : Porosité mesurée à température ambiante des différents mélanges, non sollicités thermiquement et après sollicitation thermique d'une heure à 1100°C

Teneur en fumée de silice	25°C	1100°C
0 %	0,512	0,445
10 %	0,526	0,544
20 %	0,530	0,550
30 %	0,541	0,557
40 %	0,537	0,565
50 %	0,549	0,577
60 %	0,550	0,581

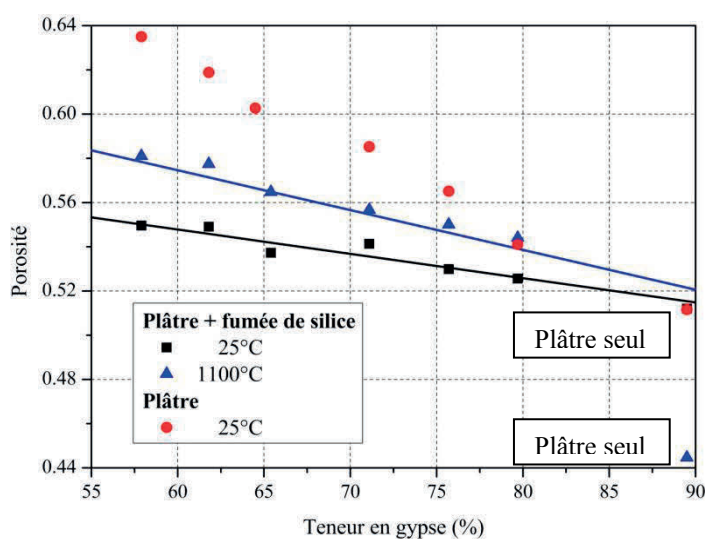


Figure VI-18 : Porosité mesurée à température ambiante pour les différents mélanges fumée de silice/plâtre avant sollicitation thermique et après sollicitation thermique à 1100°C. La porosité calculée en ignorant la présence de fumée de silice y est également représentée (cercle rouge).

L'évolution de la porosité est présentée en fonction de la température sur la Figure VI-19. Les comportements observés sont similaires à ceux du plâtre pris seul avec une amplitude diminuant de manière inversement proportionnelle à la teneur en gypse. En effet, les mesures ramenées à une même teneur en gypse (Figure VI-19b), présentent une courbe

maîtresse jusqu'à 00°C . Pour des températures supérieures, la porosité diminue de manière moindre avec la présence de fumée de silice. Une dépendance linéaire entre la porosité et la teneur en gypse est soulignée en présence de fumée de silice (Figure VI-18 et Tableau VI-3).

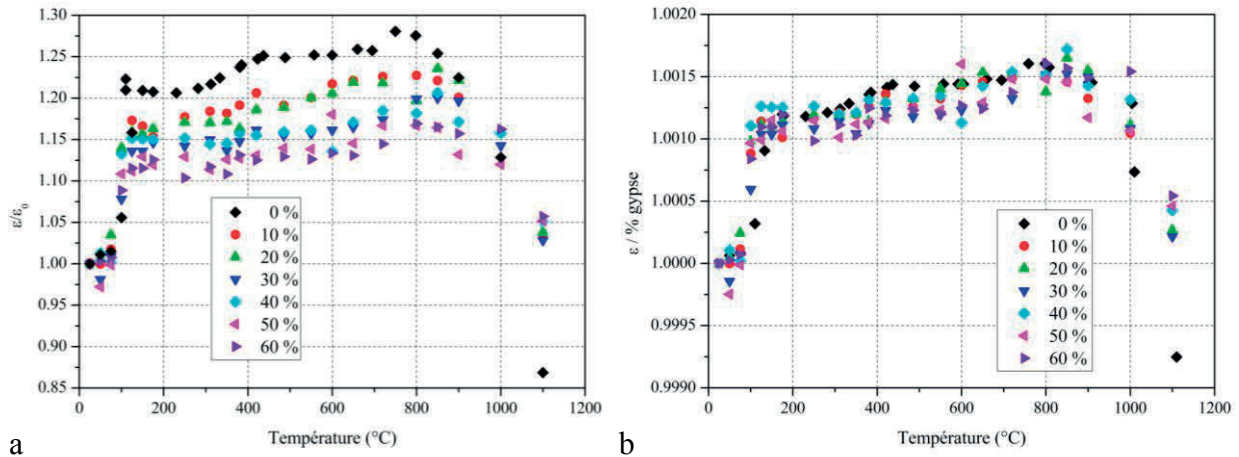


Figure VI-19 : Evolution de la porosité relative (a) et de la porosité ramenée à une teneur en gypse unique (b) de cylindres de fumée de silice et de plâtre pris pour différents rapports massiques soumis à une condition de température isotherme et quasi-isotrope.

VI.3.1.5 Contrainte limite à la rupture en compression

Les contraintes limites à la rupture en compression mesurées après refroidissement sont présentées sur la Figure VI-20.

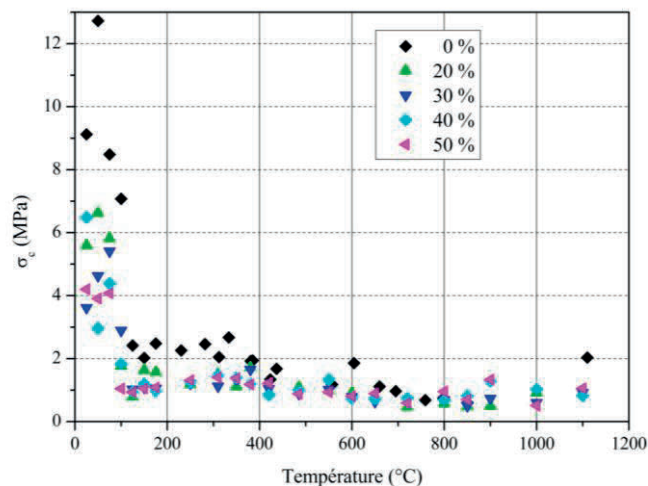


Figure VI-20 : Etude de la contrainte limite à la rupture pour des cylindres de fumée de silice et de plâtre pris, pour différents rapports massiques, soumis à une condition de température isotherme et quasi-isotrope.

A température ambiante, la contrainte limite à la rupture en compression a tendance à diminuer avec la teneur en fumée de silice. En effet, comme la fumée de silice ne réagit ni

avec l'eau ni avec le gypse en présence, alors les propriétés mécaniques sont uniquement dues à l'enchevêtrement des cristaux de gypse. Celui-ci diminuant lorsque la teneur en gypse diminue.

L'erreur sur les mesures à faibles températures ne permet pas de ramener les données à une même teneur en gypse.

Cependant, pour des températures inférieures à 900°C, le comportement des mélanges fumée de silice/plâtre semble contrôlé par le gypse présent. Donc plus il y a de fumée de silice, plus l'amplitude des variations diminue. A haute température, la compétition entre la transformation en wollastonite et la densification régissent les modifications du système.

Le comportement en température des mélanges est gouverné principalement par le plâtre pris seul jusqu'à 50°C. A température plus élevée, les modifications comportementales sont imputables à la quantité de wollastonite formée. Elles se traduisent par une augmentation de la perte de masse, une diminution des retraits, qui engendrent des variations moindres de la masse volumique et de la porosité ; la résistance à la compression initialement diminuée par la présence de fumée de silice reste faible quant à elle. Toutes ces modifications vont modifier la tenue du matériau à l'échelle de panneau.

Les phénomènes contrôlant les modifications du système, apparaissent sur la Figure VI-23. A basse température, lorsque le gypse en présence est responsable des modifications, l'ensemble des données décrit un comportement unique. A température supérieure à 850°C, la dépendance masse-volumique porosité n'est plus unique, elle est dépendante de la teneur en fumée de silice.

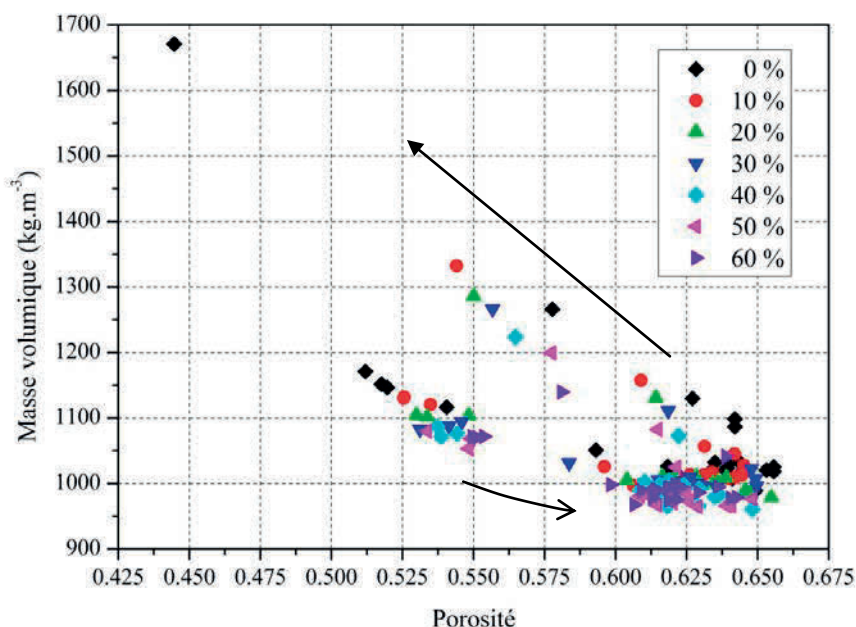


Figure VI-21 : Etude de la dépendance masse volumique porosité en fonction de la température et de la composition. Les flèches représentent l'évolution thermique des propriétés thermiques.

VI.3.2 Eprouvettes 4 x 4 x 16 cm³

Les épreuves parallélépipédiques étudiées dans cette partie sont toutes fabriquées avec un rapport fumée de silice sur plâtre constant de 30 %, le taux de gâchage évolue quant à lui entre 0,45 et 0,95.

L'évolution de la porosité et de la masse volumique induite par la modification du taux de gâchage sont présentées sur la Figure VI-22.

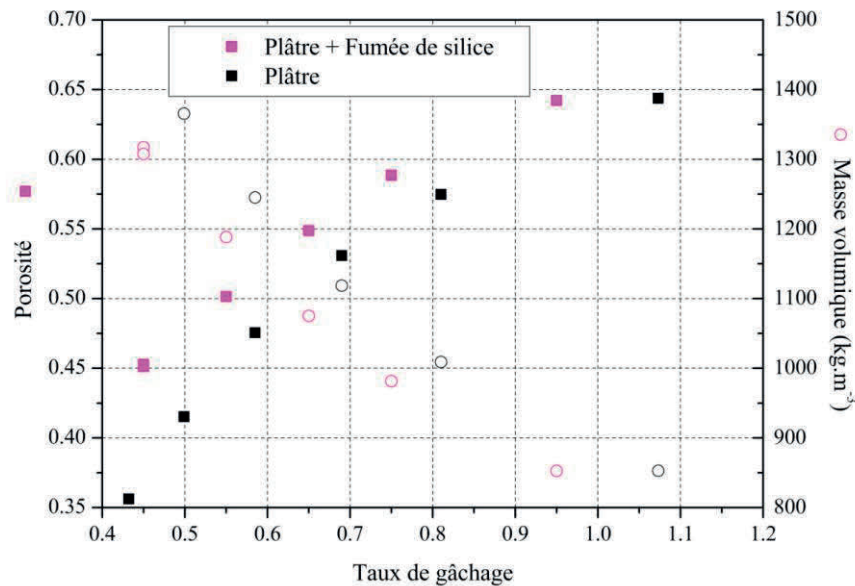


Figure VI-22 : Influence du taux de gâchage sur la porosité et sur la masse volumique pour un dosage fumée de silice/plâtre constant.

L'évolution de ces propriétés en fonction du taux de gâchage est identique à celle du plâtre seul : la porosité augmente avec un taux de gâchage plus élevé alors que la masse volumique diminue. A taux de gâchage équivalent, la porosité augmente avec l'ajout de fumée de silice et la masse volumique diminue, comme nous avons pu l'observer sur les cylindres.

La Figure VI-23 présente l'évolution de la masse volumique en fonction de la porosité. A température ambiante, le lien fonctionnel reliant la porosité à la masse volumique est identique à celui obtenu sur le plâtre seul. A plus haute température, une dépendance linéaire est toujours identifiée. La pente, dp/de , est identique à celle obtenue pour le plâtre seul, mais la masse volumique, pour une porosité nulle, est différente, elle diminue avec l'ajout de fumée de silice comme nous avons pu le voir sur les cylindres. Avec l'augmentation de température, les mélanges voient leur masse volumique diminuer et leur porosité augmenter. Ce comportement thermique semble identique pour tous les taux de gâchage jusqu'à des températures de 500°C. Pour un taux de gâchage fixe de 0,65, les données coïncident avec celles obtenues sur cylindres permettant de visualiser l'évolution thermique.

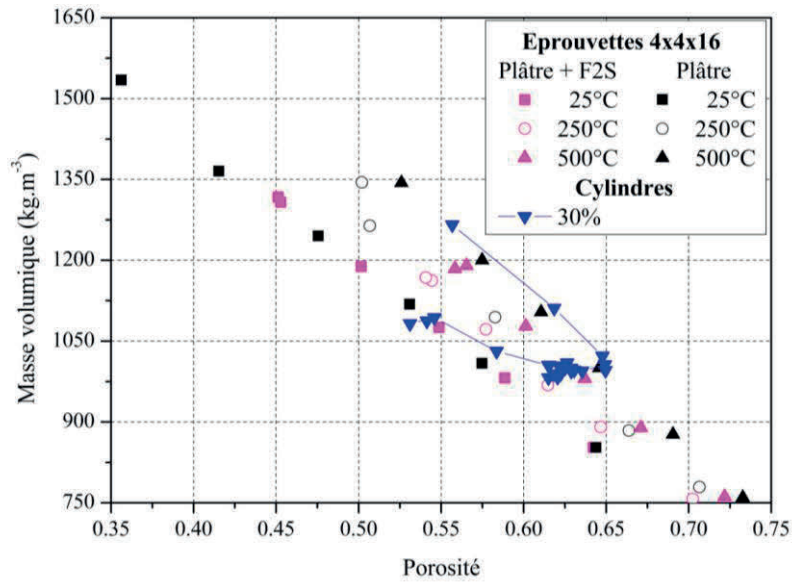


Figure VI-23 : Evolution de la masse volumique en fonction de la porosité pour différentes sollicitations thermiques. Comparaison avec les résultats obtenus sur cylindres pour un même rapport fumée de silice/plâtre de 30%.

Le module d'Young déterminé d'après les données des essais de compression est présenté sur Figure VI-24. Le module d'Young diminue lorsque la porosité augmente. La température ne semble pas affecter le lien reliant module d'Young et porosité. L'ajout de fumée de silice ne semble pas affecter la dépendance entre le module d'Young et la porosité établie pour le plâtre seul.

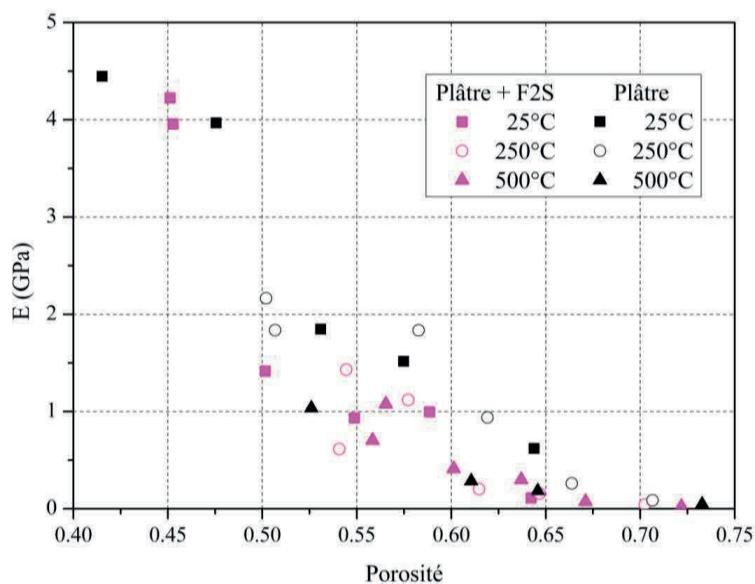


Figure VI-24 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité pour différentes sollicitations thermiques.

Les valeurs de résistance à la rupture en compression sont présentées sur la Figure VI-25. Tout comme pour le plâtre pris, la résistance à la rupture diminue lorsque la porosité augmente. Une courbe unique semble être décrite par les données toutes températures confondues, la réponse mécanique est liée à la porosité. Ces résultats sont en adéquation avec les données obtenues à l'échelle des cylindres, mis à part la mesure à haute température. Dans ce cas, les phénomènes entrant en jeu sont différents comme nous avons pu le voir. A porosité fixée, la résistance à la rupture en compression des mélanges fumée de silice/plâtre est systématiquement inférieure à celle du plâtre. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la micro-échelle.

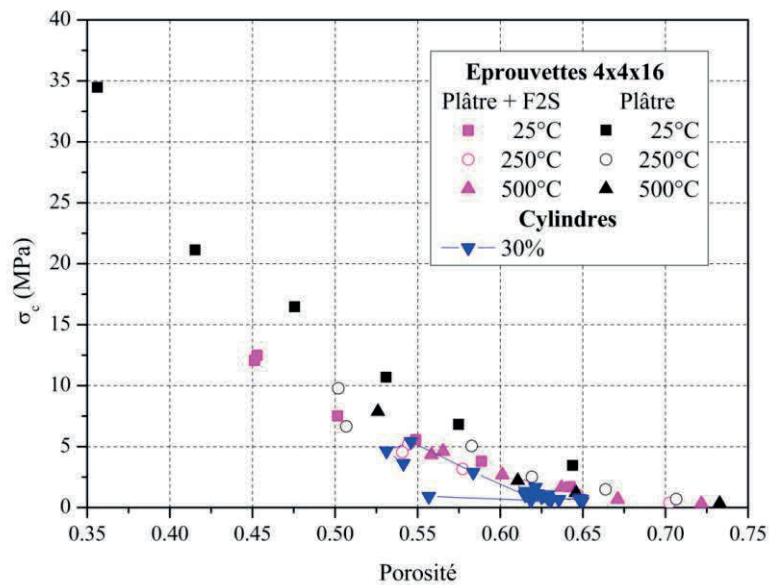


Figure VI-25 : Evolution de la résistance limite à la rupture en compression en fonction de la porosité pour différentes sollicitations thermiques. Comparaison avec les résultats obtenus sur cylindres pour un même rapport fumée de silice/plâtre de 30%.

A température ambiante, des essais de flexion 4 points sont réalisés (Figure VI-26). Les résistances à la rupture diminuent comme pour le plâtre pris avec l'augmentation de la porosité. De plus, à porosité fixée, la résistance des mélanges est jusqu'à 5 fois inférieure à celle du plâtre seul.

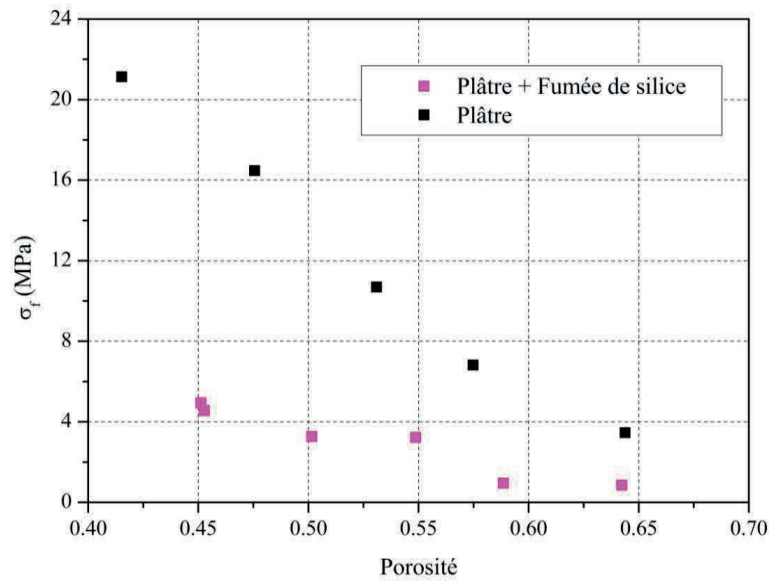


Figure VI-26 : Evolution de la résistance limite à la rupture en flexion en fonction de la porosité pour différentes sollicitations thermiques. Comparaison avec les résultats obtenus sur cylindres pour un même rapport fumée de silice/plâtre de 30%.

Ces données sont confrontées à celle de la littérature par le suivi de la résistance limite à la rupture en flexion en fonction de celle en compression. La relation σ_f/σ_c pour les mélanges fumée de silice/plâtre est identique à celle identifiée pour le plâtre seul. Ce résultat est confirmé par les résultats travaux de Baux *et al.* [108] pour des teneurs en fumée de silice différentes.

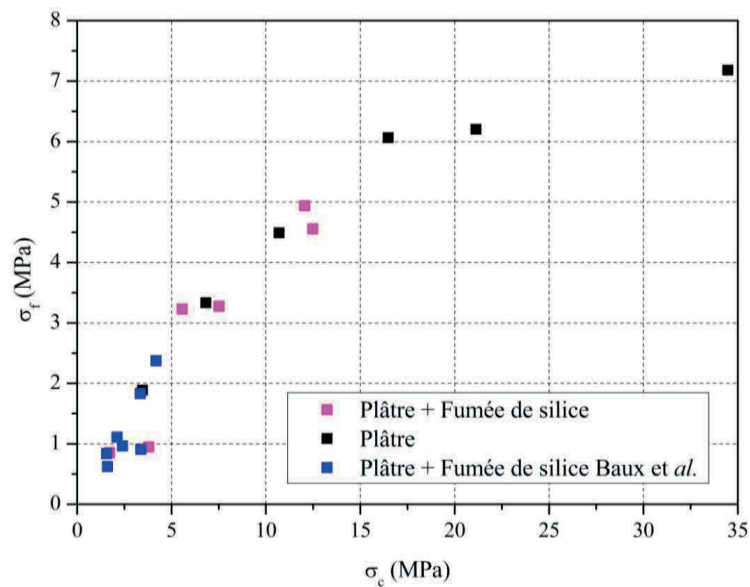


Figure VI-27 : Evolution de la contrainte limite à la rupture en fonction de la contrainte limite à la compression.

VI.4 Etude du comportement d'un panneau soumis aux conditions incendies.

Ce chapitre se termine par l'étude d'un panneau fumée de silice/plâtre de 40 mm d'épaisseur, de rapport massique 0 % et de taux de gâchage 0,65, sollicité thermiquement sur une face selon un protocole ISO 834.

VI.4.1 Transferts thermiques

VI.4.1.1 Zone de conduction

Dans un premier temps, les sollicitations thermiques pour les deux types de panneau, fumée de silice/plâtre et plâtre seul, sont comparées sur la Figure VI-28.

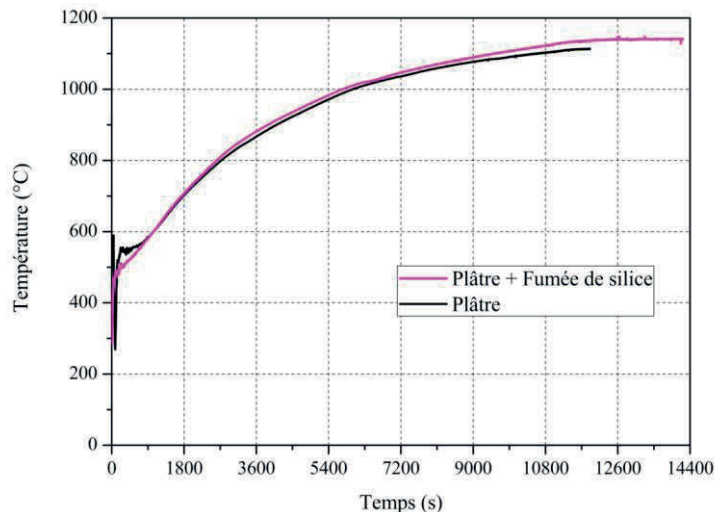


Figure VI-28 : Comparaison des sollicitations thermiques au droit de la face chaude pour les essais réalisés sur des plaques de 40 mm d'épaisseur.

Les chauffes étant similaires, la distribution de température au sein de la plaque fumée de silice/plâtre est présentée sur la Figure VI-29. La mise en place de gradient thermique est clairement identifiée et permet de calculer les températures à la face froide et à la face chaude (Figure VI-30).

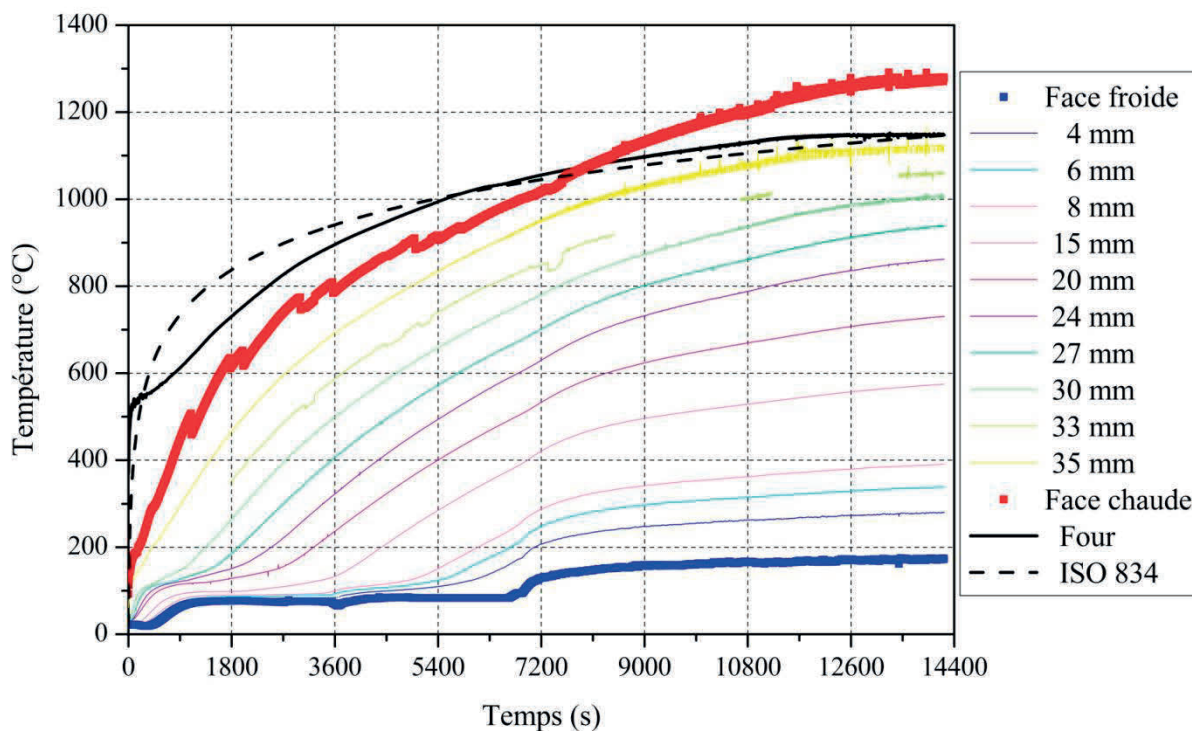


Figure VI-29 : Distribution de température au sein d'une plaque de plâtre et de fumée de silice (0 %) de 40 mm d'épaisseur sous sollicitation thermique de type ISO 834 sur une des faces pendant une durée de 4 heures.

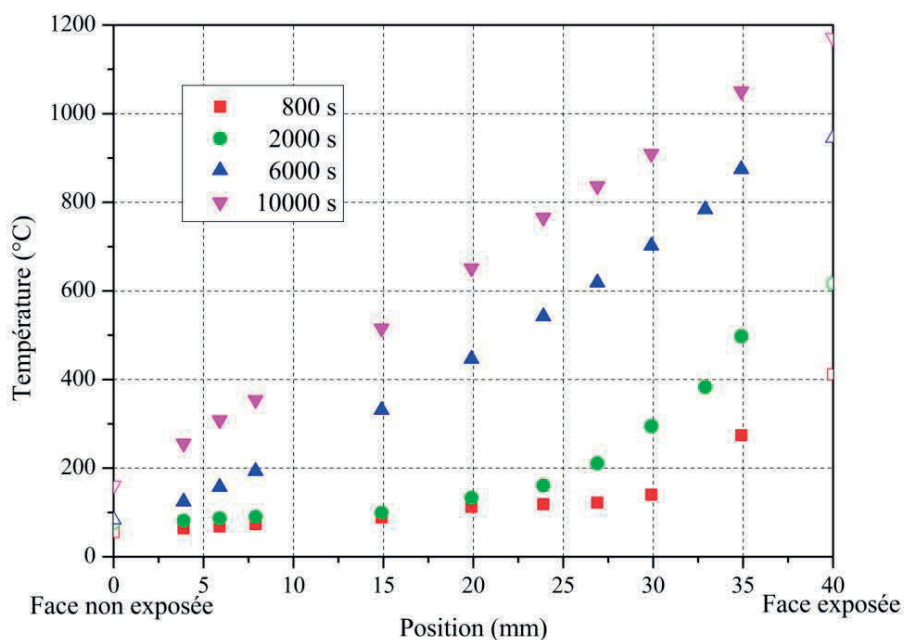


Figure VI-30 : Distribution de la température suivant l'épaisseur de la plaque à différents instants au sein d'une plaque de plâtre et de fumée de silice (0 %) de 40 mm d'épaisseur sous sollicitation thermique de type ISO 834 sur une des faces pendant une durée de 4 heures.

Les températures calculées en face froide et en face chaude sont comparées à celle obtenues sur des panneaux de plâtre seul de 40 mm sur la Figure VI-31.

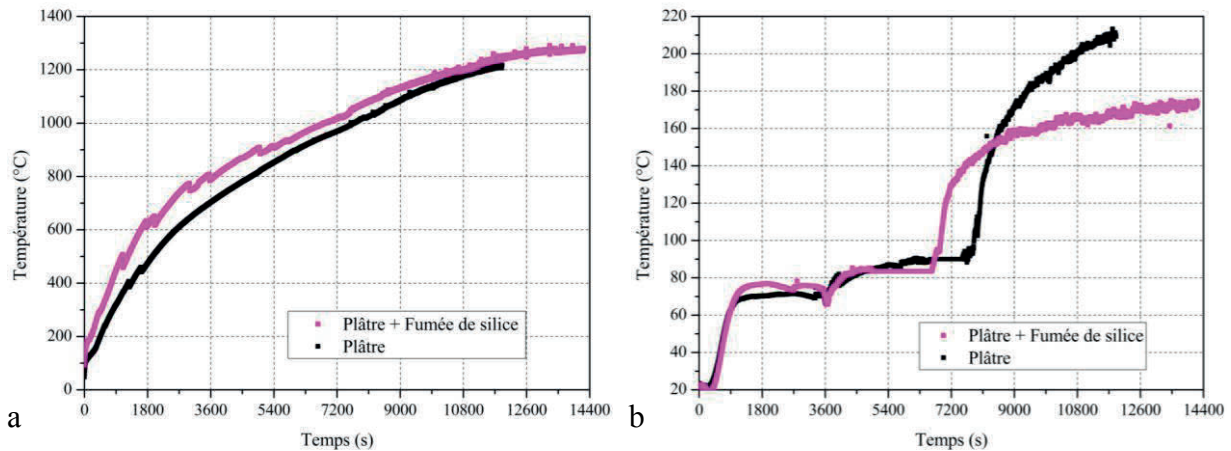


Figure VI-31 : Comparaison des signaux de température en face chaude (a) et en face froide (b) calculés pour les panneaux en plâtre et en plâtre et fumée de silice de 40 mm dont une des faces est soumise à une élévation de température (ISO 834).

Le signal de température de la face exposée (Figure VI-31a) de la plaque de fumée de silice évolue de manière similaire à celui du plâtre seul bien que systématiquement supérieur. Les signaux de température de la face froide, Figure VI-31b, présentent un temps de début de déshydratation identique, contrairement au temps de fin de déshydratation qui apparaît pour des temps plus courts dans le cas de mélange fumée de silice/plâtre. En effet, le système contient moins de gypse, ce qui a pour effet de diminuer la durée du palier de chaleur latente. La présence de fumée de silice modifie également la température des paliers de chaleur latente dans des proportions non significatives. Elle passe de 70 à 76°C et de 90 à 84°C, par l'ajout de fumée de silice. De plus, après 4h d'essai, le signal de température en face froide est inférieur à 100°C, alors que celui du plâtre seul était déjà supérieur à 100°C après 4h d'essai. La diminution de la conductivité thermique du mélange conduit à cette différence de température.

Les modifications des temps caractéristiques du début et de fin de déshydratation observées à la face froide sont conservées sur toute l'épaisseur de la plaque. Les temps caractéristiques du début et de la fin de la réaction de déshydratation sont alors relevés pour chaque capteur (Figure VI-32).

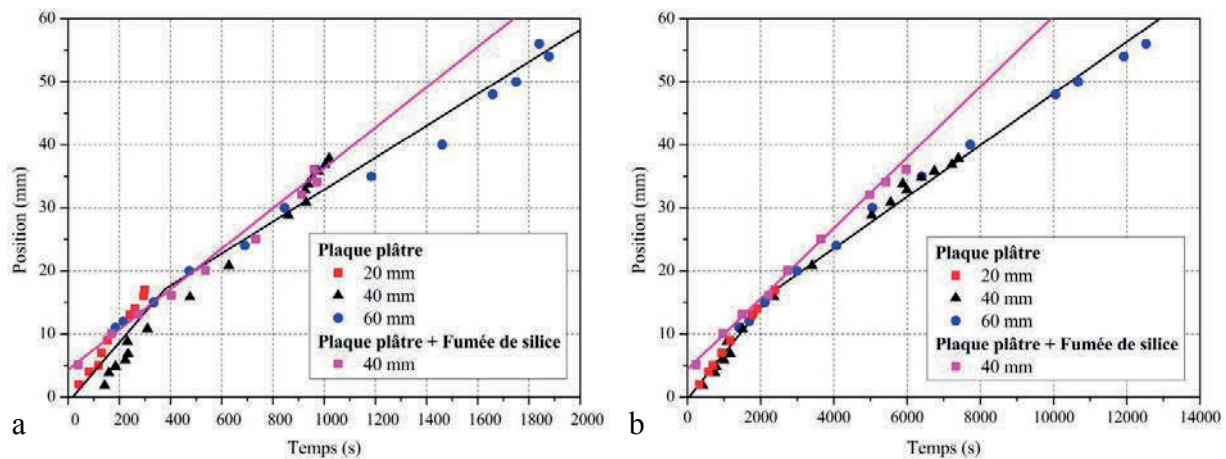


Figure VI-32 : Vitesse de propagation de l'apparition (a) et de la disparition (b) du front de déshydratation au sein de plaque de 40 mm d'épaisseur sous sollicitation thermique de type ISO 834 sur une des faces pendant une durée de 4 heures.

Ces courbes permettent d'identifier la vitesse de propagation du front d'apparition ($30 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$) et de disparition ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$) de la déshydratation. Les vitesses de propagation sont proches de celles calculées au voisinage de la face froide pour les essais sur plâtre seul. Cependant, contrairement aux plaques de plâtre seul, on ne distingue pas d'effet d'épaisseur limite.

Si on s'intéresse maintenant à l'état du matériau lorsque la température en face froide atteint le saut de température caractéristique, l'épaisseur totalement déshydratée est de 4, mm pour le mélange et seulement de 21,9 mm pour le plâtre seul.

VI.4.1.2 Zone de convection

Dans la zone de convection, un suivi thermique et hydrique est réalisé (Figure VI-33). Le comportement observé est identique à celui observé pour une plaque de plâtre seul. Les évolutions des signaux sont corrélées à celui du signal de température en face froide : une augmentation palliative de la température avec apparition d'un gradient suivant la distance à la face froide (Figure VI-34a) ; une diminution de l'humidité relative lors de la déshydratation du panneau suivi d'une brusque diminution du signal, l'effet s'amointrissant avec la distance à la face froide (Figure VI-34b). En fin d'essai, les signaux diffèrent du cas de plâtre seul, un état d'équilibre hydrique et thermique se met en place (apparition de palier).

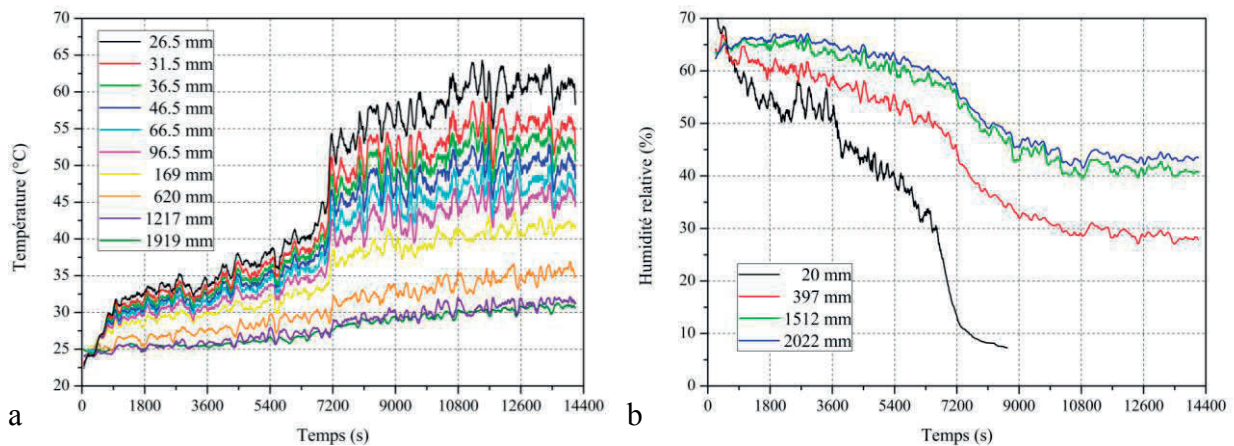


Figure VI-33 : Evolution de la température (a) et de l'humidité relative (b) au cours du temps dans la zone de convection. La position de référence est la face non exposée de la plaque.

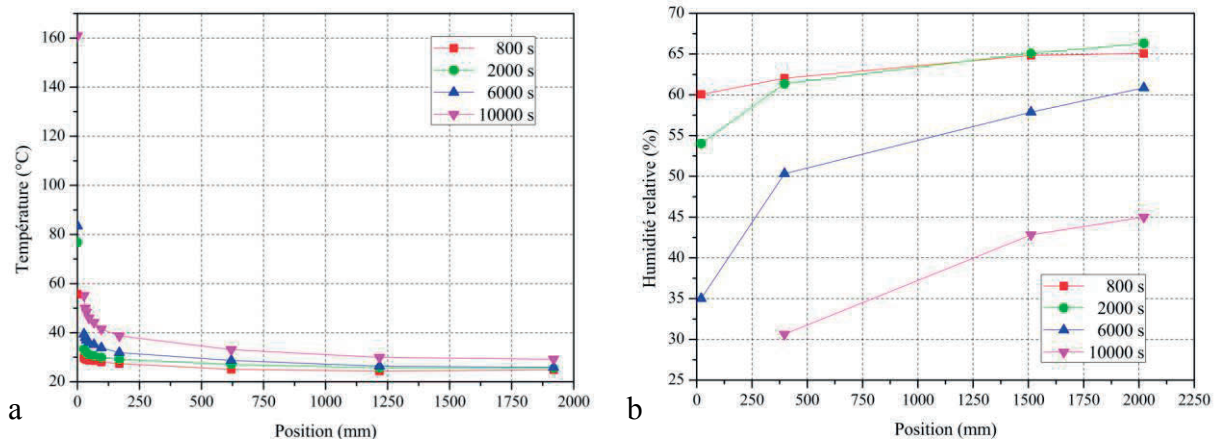


Figure VI-34 : Distribution de la température (a) et de l'humidité relative (b) dans la zone de convection à différents instants. La position 0 correspond à la face non exposée de la plaque.

Le signal d'humidité relative présente comme pour le plâtre pris un premier palier, la vapeur d'eau migre alors principalement vers la face froide. A cet instant, 14, mm de l'épaisseur sont entièrement déshydratés. Cette épaisseur est comparable à celle déshydratée pour les panneaux de plâtre de différentes épaisseurs, elle est caractéristique pour les matériaux à base de plâtre.

VI.4.1.3 Carte de température surfacique

La distribution du flux en face froide est présentée pour différents instants sur la Figure VI-35. Celle-ci est homogène sur la partie de la plaque directement exposée. De plus, aucune fissure n'est détectée par imagerie infrarouge après 4 heures d'essai. L'homogénéité du flux au centre de la plaque permet comme pour les plaques de plâtre seul d'établir la loi de passage flux-température de cet essai. L'évolution du flux thermique moyen au centre de la plaque est présentée sur la Figure VI-36.

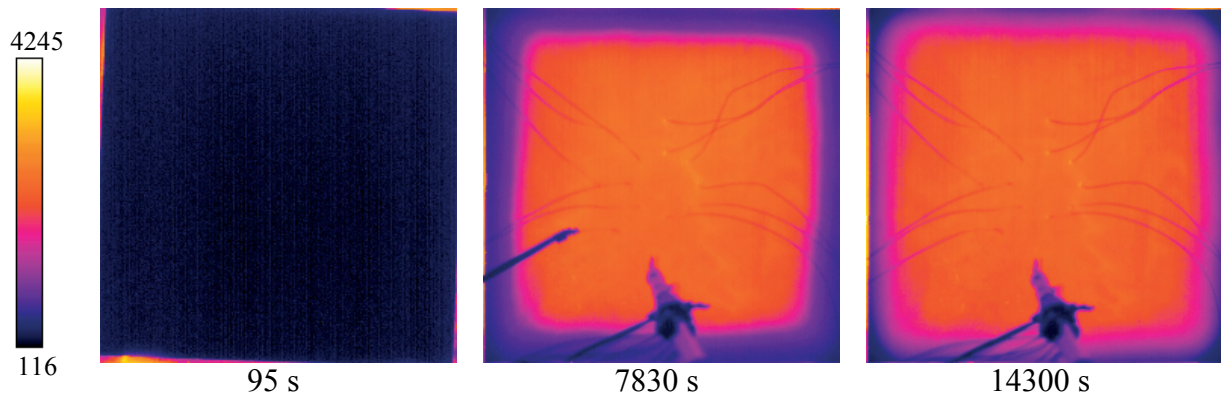


Figure VI-35 : Distribution du flux thermique ($\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$) en face froide d'une plaque de plâtre et de fumée de silice (0 %) de 40 mm d'épaisseur sous sollicitation thermique de type ISO 834 sur une des faces pendant une durée de 4 heures

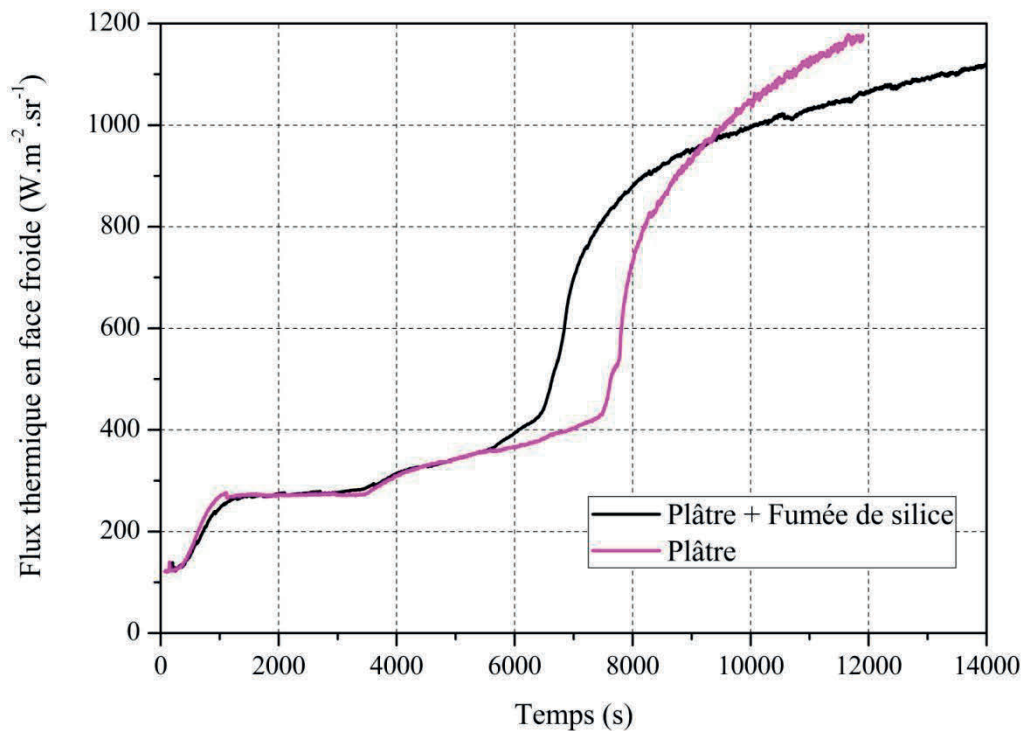


Figure VI-36 : Evolution du flux thermique moyen au centre de la plaque au cours du temps. Comparaison avec le plâtre seul.

Durant les 5700 premières secondes de l'essai, l'évolution du flux thermique moyen au centre de la face froide est similaire pour les panneaux de fumée de silice/plâtre et de plâtre seul. Ce temps correspond à la fin du palier de chaleur latente en face froide du panneau fumée de silice/plâtre. Les flux thermiques divergent alors, après déshydratation, l'augmentation du signal de flux étant plus rapide pour le panneau de plâtre seul. Ces divergences proviennent de la différence de conductivité thermique et de la tenue mécanique.

Les cartes de températures surfaciques sont présentées sur la Figure VI-37.

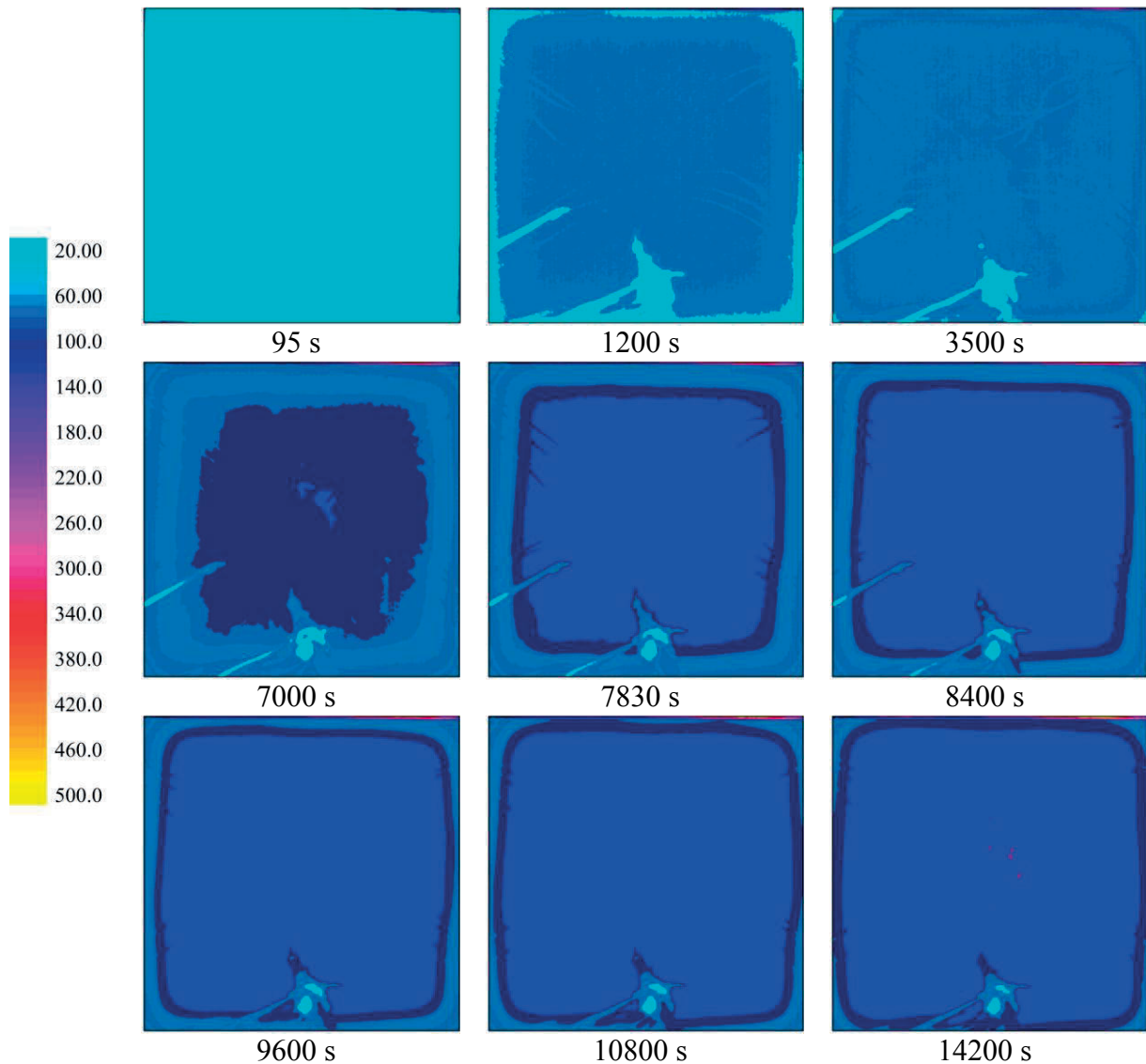


Figure VI-37 : Cartes de températures surfaciques de la face non exposée d'une plaque de plâtre et de fumée de silice (0 %) de 40 mm d'épaisseur sous sollicitation thermique de type ISO 834 sur une des faces pendant une durée de 4 heures.

Sur ces cartes de températures, on remarque que durant la totalité de l'essai, le centre de la plaque possède une température homogène ; aucune discontinuité, prémisse de rupture n'est observée. Après 4h d'essai, quelques maxima locaux autour de 10°C sont observés, le reste de la surface ayant une température inférieure à 180°C .

VI.4.1.4 Transferts hydrique et chimique

A la fin de l'essai, la plaque est découpée suivant son épaisseur et l'ensemble du système est caractérisé. La proportion massique de chacune des phases du système $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est présentée en fonction de la température moyenne de l'épaisseur considérée sur la Figure VI-38. Les résultats obtenus pour les mélanges fumée de silice/plâtre sont cohérents avec ceux obtenus sur des panneaux de plâtre d'épaisseur variable. A faible température, en face non exposée, la composition obtenue diffère légèrement : les panneaux

en plâtre et fumée de silice contiennent plus d'anhydrite II. Cette différence pouvant s'expliquer par le palier thermique relativement long pour les mélanges.

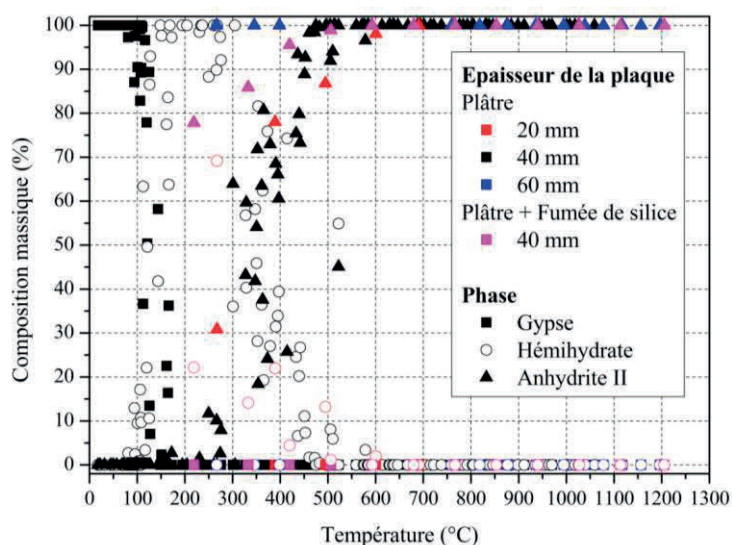


Figure VI-38 : Composition massique en phase de sulfate de calcium en fonction de la température, pour des essais réalisés sur des plaques d'épaisseur et de composition différentes.

De même, la teneur en eau globale mesurée est comparée aux résultats obtenus sur des panneaux d'épaisseurs multiples de plâtre seul en fonction de la température. L'ensemble des mesures présente un comportement unique. L'incorporation de fumée de silice ne modifie ni la composition ni la teneur en eau du matériau en fonction de la température.

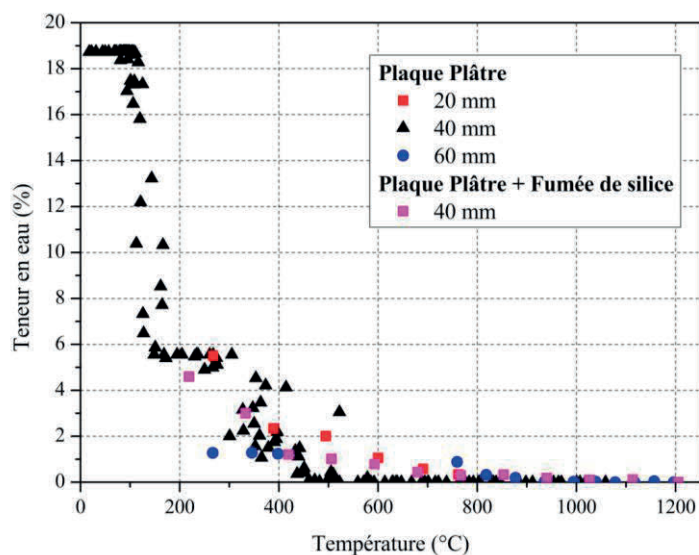


Figure VI-39 : Teneur en eau globale mesurée en fonction de la température, pour des essais réalisés sur des plaques d'épaisseur et de composition.

VI.4.2 Comportement mécanique

N'ayant pas directement accès au comportement mécanique de la plaque sous chargement thermique (ISO 834), nous nous intéressons aux paramètres microstructuraux tels que la porosité et la masse volumique, ainsi qu'au développement de fissures afin de l'expliquer.

L'évolution de la porosité et de la masse volumique sont présentées sur les Figure VI-40 et Figure VI-41 respectivement. Pour une composition initiale fixée, leurs évolutions thermiques sont identiques indépendamment de la sollicitation thermique imposée (isotherme, ISO 834). Comme pour la composition chimique mesurée, on note une différence du comportement pour l'épaisseur de plaque ayant une température moyenne de 0°C. Cependant, le signal masse volumique-porosité (Figure VI-42) valide la dépendance mise en avant à l'échelle des cylindres.

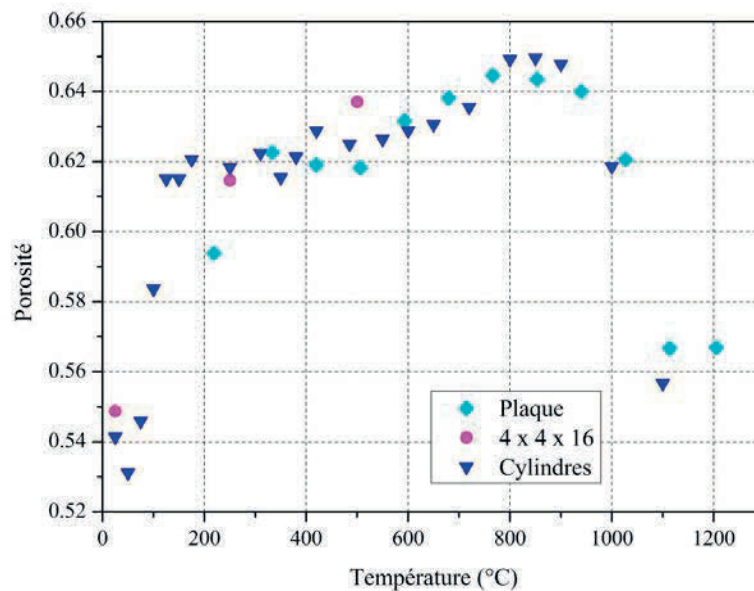


Figure VI-40 : Evolution thermique de la porosité pour des échantillons de même composition initiale (Fumée de silice/plâtre = 0,30 et Eau/(Matière sèche) = 0,65).

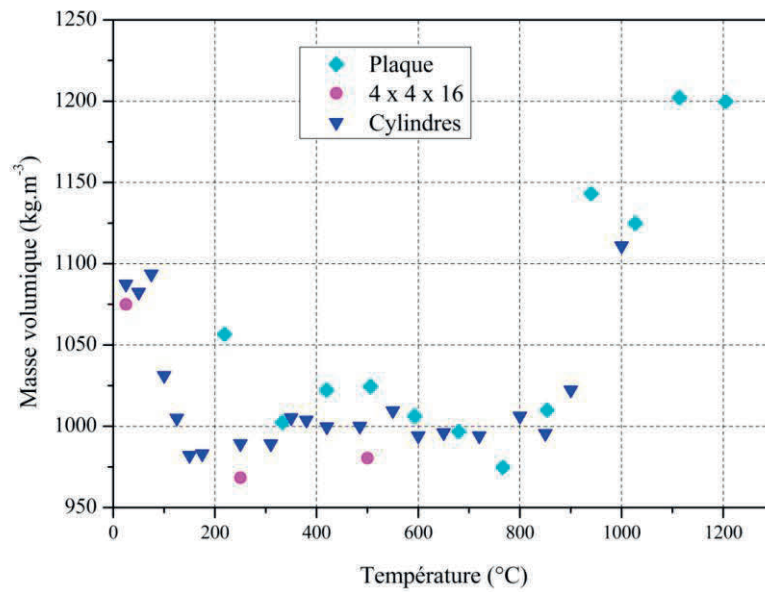


Figure VI-41 : Evolution thermique de la masse volumique pour des échantillons de même composition initiale (Fumée de silice/plâtre = 0,30 et Eau/(Matière sèche) = 0,65).

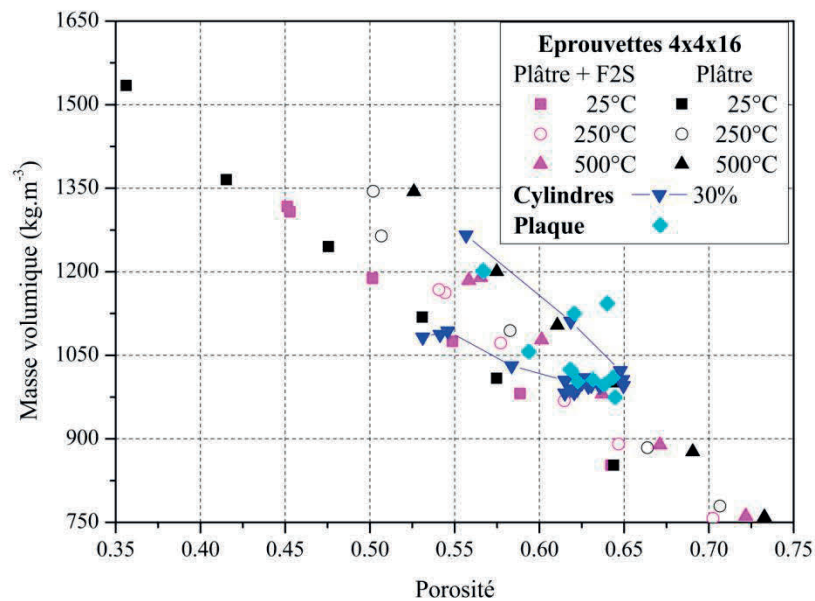


Figure VI-42 : Evolution de la masse volumique en fonction de la porosité toutes températures et toutes échelles de caractérisation confondues

Enfin, le faïençage mis en place et la profondeur de fissuration en fin d'essai sont comparés à ceux obtenus sur plâtre pris seul. La Figure VI-43 présente des photographies de la face chaude à la fin de l'essai. Le faïençage diffère de celui observé sur les panneaux de plâtre seul : l'initiation des fissures sur la face exposée ne forme pas des contours fermés. Il

semble qu'un faïençage principal de dimension supérieure à celui du plâtre se développe, auquel un faïençage secondaire de dimension moindre vient s'ajouter mais, il n'est pas possible d'y associer une forme circulaire. Le matériau ne présente aucune fissure traversante.

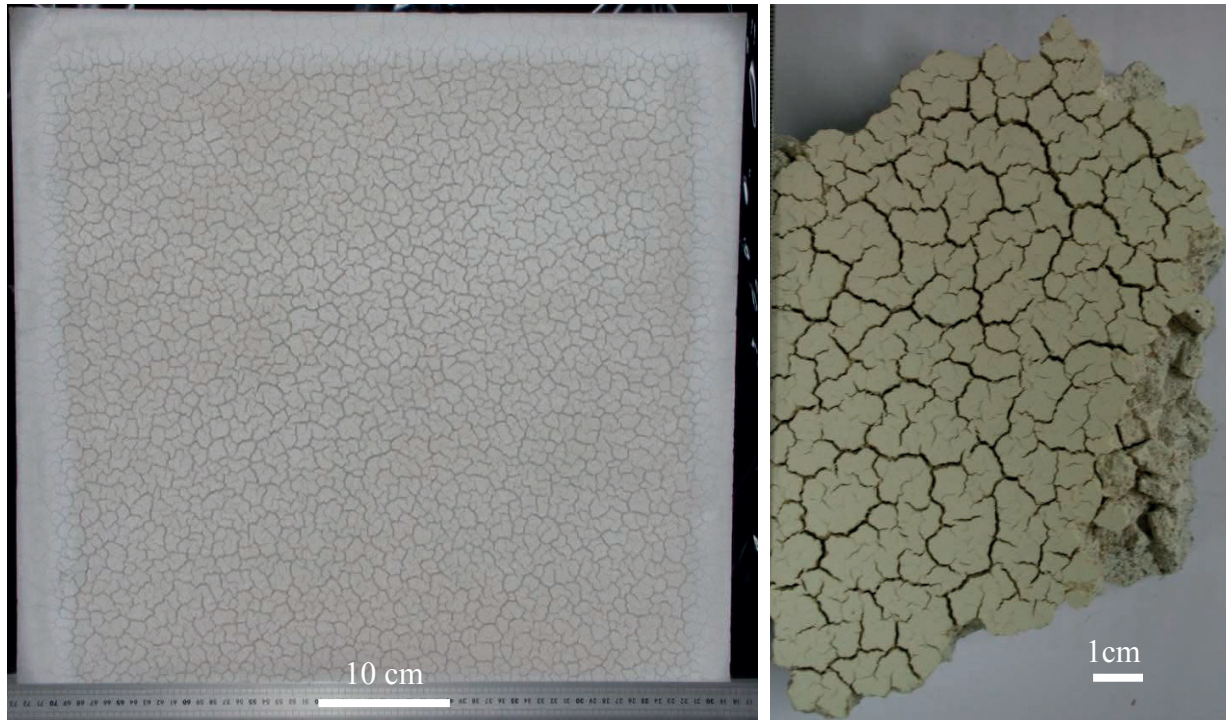


Figure VI-43 : Photographies de la face chaude après 4h d'essai.

Une photographie du profil central de la plaque est présentée sur la Figure VI-44. Une profondeur de fissuration relative est alors calculée. A durée d'essai équivalente, cette valeur est identique à celle obtenue pour les plaques de plâtre seul (Figure VI-45). Cette valeur unique ne permet pas d'aller plus loin sur le développement de fissures pour le cas du mélange. Pour étudier la mise en place du faïençage et le développement de fissures au sein du matériau des essais supplémentaires sont nécessaires.



Figure VI-44 : Profil de la plaque de 40 mm de plâtre et de fumée de silice après 4 h d'essai.

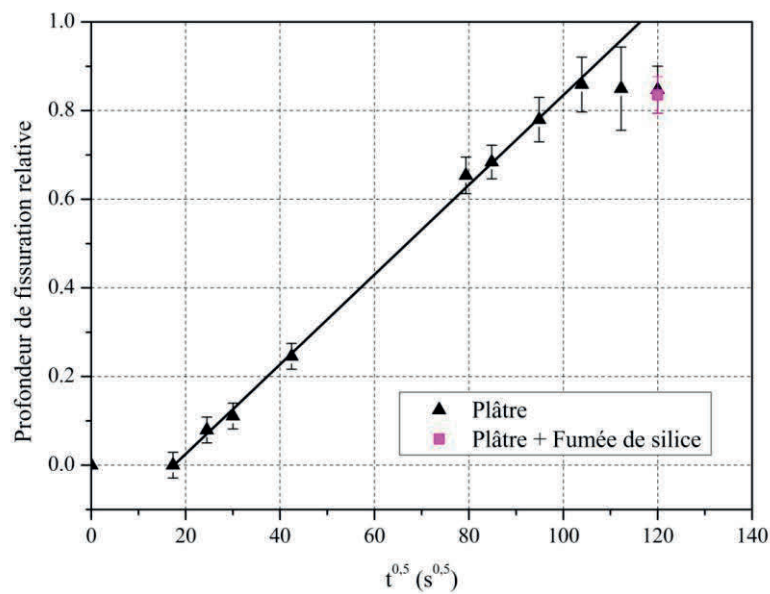


Figure VI-45 : Evolution de la profondeur de fissuration en fonction du temps. Comparaison des données au plâtre seul.

A l'échelle du panneau, l'ajout de fumée de silice modifie les propriétés de transferts thermiques. Comparativement à un plâtre seul, la durée du palier de consommation de chaleur latente est diminuée, tout comme la conductivité thermique, pour des vitesses de déshydratation du même ordre de grandeur. A ceci s'ajoute des modifications des propriétés mécaniques. Toujours par rapport au plâtre, on note une diminution de la masse volumique et de la porosité initiale, variant dans des conditions moindres avec l'élévation de la température, et une diminution du retrait à haute température. L'évolution de ces paramètres permet de conserver l'intégrité de la plaque pendant une durée plus longue, modifiant probablement la propagation temporelle des fissures ainsi que la mise en place du faïençage. L'ensemble de ces modifications améliore néanmoins la tenue au feu tout en ralentissant la propagation de chaleur au sein du matériau.

VI.5 Conclusion

Ce chapitre montre que les protocoles développés pour le plâtre pris sont transposables à d'autres matériaux. Ceux-ci nécessitent alors une analyse fine à différentes échelles caractéristiques du matériau afin d'analyser les relations existant entre ces échelles. L'ajout de fumée de silice aux matériaux à base de plâtre modifie les propriétés thermo-dépendantes.

A la micro-échelle, l'ajout de fumée de silice se caractérise par une modification du comportement à température supérieure à 850°C ; température au-delà de laquelle la ollastoni te se forme s'accompagnant d'un dégagement gazeux et d'une perte de masse.

A plus grandes échelles, ces changements de phases permettent d'expliquer les évolutions observées. Pour des températures inférieures à 50°C, l'évolution des propriétés (variations massique, dilatométrie, masse volumique, porosité, résistance mécanique) est contrôlée par la teneur en gypse initialement présente. A des températures supérieures à 50°C, l'évolution des propriétés est due essentiellement à la formation de ollastoni te : réduisant le retrait et la densification du matériau.

La tenue au feu de panneau de plâtre est améliorée par l'ajout de fumée de silice. Malgré, la diminution des propriétés mécaniques et de la capacité de stockage en eau, le matériau voit sa température en face froide diminuer en fin d'essai tout en conservant son intégrité mécanique.

Conclusion

Les travaux menés au cours de ce projet de thèse ont contribué à une meilleure compréhension du comportement de matériaux minéraux de protection sous chargement thermique sévère. Aujourd'hui, le patrimoine bâti doit faire face à une réglementation complexe, privilégiant le développement de structures complexes dont chaque composante joue un rôle au cours d'un événement feu. Le cas des solutions de protection passives a particulièrement été étudié. Ces protections peuvent être appliquées directement sur les structures à protéger par projection, venir les recouvrir au moyen de panneaux plus ou moins épais assemblés. L'assemblage de panneaux permet également de séparer des espaces, de former des conduits de ventilation, de désenfumage. Ces protections sont principalement constituées de matériaux minéraux à faible conductivité thermique et/ou à chaleur latente. Le cas du plâtre est retenu pour cette étude. Certes, la littérature est riche de travaux consacrés à ce matériau employé dans le domaine de la construction depuis des milliers d'années. Cependant, aujourd'hui encore il convient de mettre en œuvre des méthodologies de caractérisation, afin de mieux comprendre le comportement de la matière, des éléments de structure et ainsi pouvoir prédire le comportement d'un ouvrage. L'axe de recherche prospecté concerne les milieux poreux, globalement homogènes, fortement perméables à faible conductivité thermique et à chaleur latente sous chauffe normalisé ISO 4, caractérisée par des taux de chauffe important en début d'évènement et de l'ordre de $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ par la suite. Dans ce contexte, il est important de ne pas négliger les effets d'échelle qui permettent une meilleure description et interprétation des phénomènes. De manière générale, les travaux sont menés sur poudre ou à l'état solide.

Sur poudre, les études sont jusqu'alors réalisées au moyen de techniques usuelles s'attachant principalement à la caractérisation du matériau jusqu'à des températures de $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$. Les évolutions massiques, de la capacité calorifique, et les valeurs d'enthalpie de réaction sont facilement identifiées. Ces travaux sont souvent entrepris pour des taux de chauffe inférieur à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A l'état solide face à la difficulté de dissocier les couplages qui contribuent à l'endommagement de panneaux à base de gypse sollicités thermiquement, différents protocoles d'essai sont développés. Le comportement mécanique est essentiellement étudié sur des éprouvettes conventionnelles, mais la littérature ne relate que peu de résultats en température. A l'échelle de la paroi, les essais sont variés autant par les sollicitations thermiques imposés que les configurations d'études s'attachant principalement au suivi thermique du système.

La caractérisation du plâtre pris, dans ces travaux, est menée à différentes échelles afin d'identifier le comportement propre à chacune d'elles et de mettre en avant les relations inter-échelles pouvant exister. Le plâtre pris étudié est préparé à partir d'un hémihydrate β naturel gâché à l'eau. Le plâtre peut alors être moulé à notre convenance assurant la caractérisation d'un seul et même matériau.

Les travaux entrepris montrent qu'à l'état solide, lorsque le plâtre pris est soumis à une élévation de température, pour des systèmes non confinés thermiquement, son comportement local est identique à celui décrit à la micro-échelle : le plâtre dans cette configuration ne présente pas d'effet d'échelle.

Pour des systèmes confinés, la description à la micro-échelle n'est pas suffisante. Dans ces systèmes, comme l'illustre la géométrie sphérique étudiée, la vapeur d'eau produite lors de la déshydratation migre principalement vers le centre du système créant une surpression gazeuse pouvant conduire à l'explosion du système. Pour assurer une description complète des événements, l'ensemble des transferts prenant place au sein du système doivent alors être pris en compte. Néanmoins, si l'échelle d'analyse est bien adaptée, alors pour un même confinement thermique, la vapeur d'eau migrera vers l'extérieur et la description à la micro-échelle est suffisante.

Indépendamment de l'échelle de caractérisation et de la sollicitation thermique imposées, l'évolution thermique du matériau, intégrant le niveau de température et la rampe de chauffe, est responsable des modifications des paramètres intrinsèques prenant place au sein du système (Figure 1). Néanmoins, ce sont les évolutions microstructurales induites par l'évolution de température (changements de phases, réorganisation structurale), qui sont responsables de leur évolution. Pour des températures inférieures à 800- 50°C les changements de phases s'opérant au sein du matériau contrôlent l'évolution de ces grandeurs alors qu'à plus hautes températures le frittage de l'anhydrite II en est responsable.

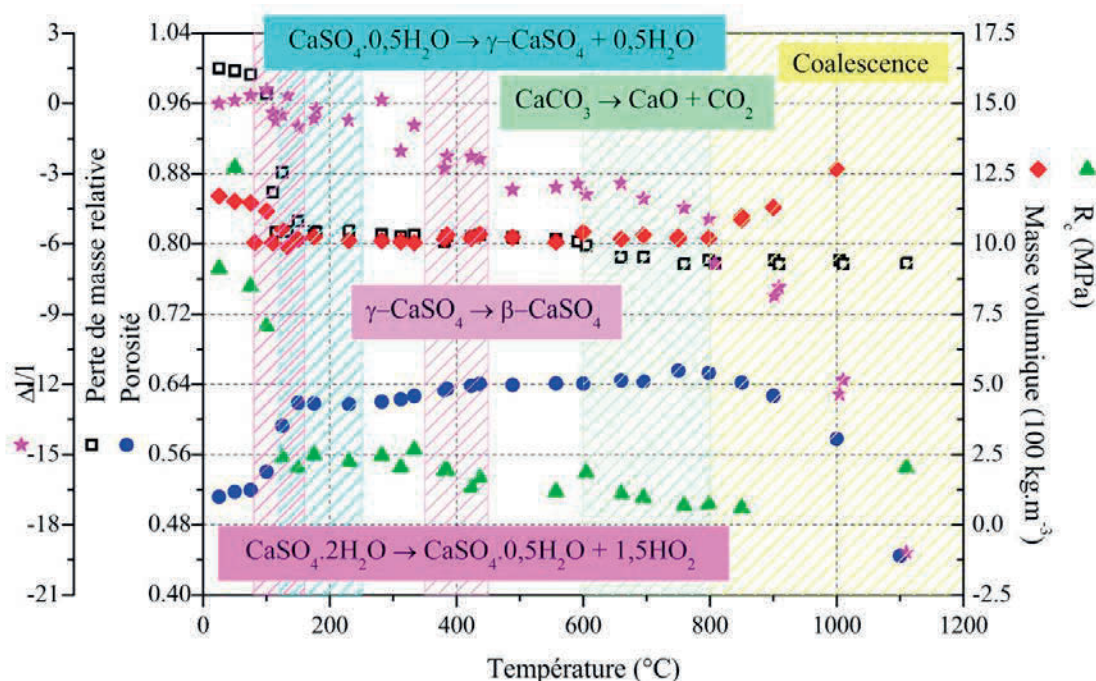
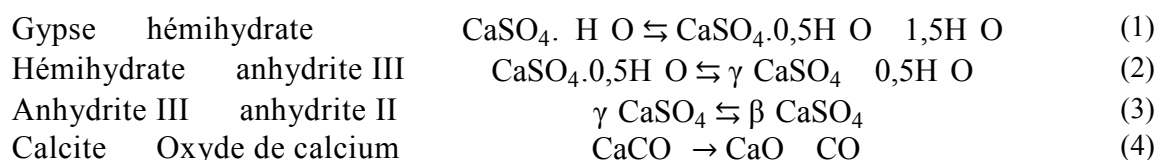


Figure 1 : Evolution des variations dimensionnelles, massiques, de la porosité, de la masse volumique et de la résistance en compression en fonction de la température pour du plâtre pris (E/P = 0,65). Les intervalles de températures des réactions chimiques identifiés à la micro-échelle sont également représentés.

Afin de pouvoir modéliser et prédire le comportement thermique du plâtre à l'état solide et en particulier celui de panneaux soumis à une élévation de température de type incendie (ISO 4), les paramètres d'entrée des modèles développés doivent être identifiés sur l'ensemble des intervalles de températures étudiées. Ces paramètres ne sont autres que les propriétés intrinsèques du matériau à la micro-échelle et les propriétés microstructurales à la méso-échelle.

A l'état de poudre, la capacité calorifique, l'enthalpie de réaction, la perte de masse peuvent être calculées sur des intervalles de températures fixés. Lorsqu'un changement de phases a lieu, ces grandeurs ne sont pas directement accessibles. Afin d'estimer leur évolution, des lois d'homogénéisation peuvent être utilisées nécessitant l'identification des cinétiques réactionnelles. Le plâtre pris étudié présente quatre changements de phases distincts entre 25 et 1100°C, présentés ci-dessous (1) (2) (3) et (4).



La cinétique de conversion chimique de chacun de ces changements de phases est étudiée et modélisée à partir d'analyses thermiques ayant des rampes de chauffe comprises entre 1 et 100°C.min⁻¹. Pour la déshydratation du gypse, la cinétique chimique est influencée par le taux de chauffe, bien que conservant un mécanisme réactionnel de deux réactions couplées. Un modèle à fort et à faible taux de chauffe est proposé, le modèle retenu est dans chacun des cas auto-catalytique. Pour la formation de l'anhydrite II et la décarbonatation de la calcite, les travaux ne permettent pas de montrer une influence du taux de chauffe, un modèle à mécanisme unique est avancé pour chaque réaction. A ce jour, seules quelques références sont disponibles sur le sujet. Par ailleurs, nos travaux corroborent les résultats de la littérature et les complètent. Il convient néanmoins de souligner le caractère fragile des descriptions mathématiques des phénomènes. Afin d'aller au bout de cette étude, il pourrait être judicieux d'étudier également la cinétique de coalescence à hautes températures.

A la méso-échelle, un banc d'essai thermogravimétrique discontinu a été développé permettant de réaliser une étude combinée des variations massiques, dimensionnelles, de la masse volumique, de la porosité et des résistances mécaniques. Les mesures réalisées sur des cylindres de 10 mm de hauteur et de 8 mm de diamètre sont représentatives du milieu à la macro-échelle, ces échantillons possèdent des dimensions inférieures à la taille critique de rupture mise en avant à l'aide des panneaux étudiés. A ces mesures, des tests de flexion et de compression conventionnelle à température ambiante et après sollicitation thermique sont ajoutés afin de valider les résultats obtenus. La dépendance porosité-masse volumique a pu être mise en avant soulignant un comportement unique pour un taux de gâchage indépendamment de la taille de l'échantillon. Cette dépendance en deux étapes permet de distinguer l'influence de la

micro-échelle : changements de phases et réorganisation structurale. L'influence de la porosité a également pu être mise en avant pour les résistances mécaniques. De plus, les essais en température tendent à montrer que la dépendance à la porosité de la contrainte limite à la rupture en compression et du module d'Young n'est pas modifiée avec la température : la porosité est le paramètre contrôlant leur évolution.

A l'échelle d'élément de structure, les méthodologies développées permettent d'étudier simultanément les propriétés thermiques, hydriques, chimiques, structurales et mécaniques de panneaux de plâtre dont une des faces est sollicitée thermiquement selon une rampe normalisée ISO 834. Les transferts prenant place peuvent ainsi être explicités. Aujourd'hui avec cette configuration de mesure, les transferts thermiques, hydro-chimiques et structuraux peuvent être étudiés à part entière. Le couplage de ces mesures permet d'analyser le rôle de chaque grandeur tout en identifiant la dépendance de ces paramètres, ce qui permet d'apporter des réponses au comportement mécanique observé.

Les propriétés thermique et hydro-chimique du système sont étroitement liées, exerçant un contrôle l'une sur l'autre. Néanmoins, la cinétique de transformation chimique est la même qu'à la micro-échelle comme le montre la reconstitution du signal de perte de masse à partir de la température et des signaux ATG sur poudre. De même, les paramètres structuraux évoluent dépendamment de la température et de la microstructure : ces résultats sont identiques à ceux identifiés à la méso-échelle. Les paramètres intrinsèques du plâtre pris déterminés à l'état de poudre ou sur des volumes représentatifs sont donc bien les paramètres d'initialisation nécessaires aux modèles numériques. Ces résultats valident les hypothèses de modélisation fréquemment considérées, mais également le concept d'homogénéisation avancé pour l'ensemble des paramètres par Nguyen [51].

La chauffe ISO 834, à laquelle la face exposée est soumise, est une sollicitation thermique brutale qui se propage au sein du matériau induisant une grande disparité des taux de chauffe. En effet, les transformations chimiques prenant place vont ralentir la propagation de chaleur par consommation de la chaleur latente. L'étude des vitesses de propagation des fronts de déshydratation présente une épaisseur minimale unique propre au matériau étudié de 17 mm nécessaire à ralentir cette propagation. Le comportement étant identique quelle que soit l'épaisseur de la protection étudiée, seul le temps de protection est modifié par l'épaisseur du panneau. Cette capacité protectrice est en réalité conservée jusqu'à ce que le processus de déshydratation prenne fin à la face non exposée. L'épaisseur alors altérée, chimiquement et mécaniquement devient prépondérante.

Sur le plan mécanique, le matériau présente un mécanisme de retrait-gonflement non négligeable sous sollicitation thermique. L'étude de la déformée indique que dans le cas de panneau de faible épaisseur, ce phénomène impacte la structure dès les premiers instants, fragilisant ainsi la structure prématurément. Ce mécanisme de retrait conduit à l'endommagement mécanique par rupture en traction à la face exposée, en conséquence, le faïençage est en place. Ces contraintes se propagent au travers du matériau par le développement de fissures. Une cinétique d'ouverture de fissures entre la face exposée et la face non exposée est ainsi proposée. Le temps et la température d'ouverture de fissures ou de mise en place du faïençage peuvent ainsi être déterminés permettant d'estimer, *via*

la méso-échelle, la contrainte limite à la rupture en traction du plâtre dans ces conditions. L'étude de la fissuration et de la déformée se révèlent être de bons indicateurs mécaniques.

Bien que possédant une capacité de protection intéressante, l'utilisation de plâtre seul est limitée par sa faible tenue mécanique en température. La tenue au feu de matériaux à base de gypse peut être améliorée par incorporation de matériaux à faible conductivité thermique, de fibres, ...

Nous traitons ici le cas de mélange de fumée de silice et de plâtre. L'ajout de fumée de silice permet de diminuer la conductivité thermique, la masse volumique du mélange, et en outre, le retrait à haute température. Nous travaillons avec un rapport matière sèche (fumée de silice + plâtre) sur eau constant à 0,65.

Le comportement thermique des propriétés du mélange est, comme pour le plâtre seul, imputable aux évolutions micro-structurales. Une illustration des phénomènes est présentée sur la Figure 2 pour le cas d'échantillon contenant 0 % de fumée de silice. Pour des températures inférieures à 50°C, l'évolution de la perte de masse, des dimensions, de la masse volumique, de la porosité et de la contrainte limite à la rupture en compression sont similaires à celles observées sur le plâtre seul mais d'amplitude moindre car elles sont uniquement dues à la teneur en gypse en présence. A des températures supérieures à 850°C, de la wollastonite se forme entrant en compétition avec la coalescence des cristaux d'anhydrite II. L'évolution thermique des paramètres est alors modifiée par cette nouvelle réaction. Les propriétés microstructurales évoluent alors comme pour le plâtre mais de manière plus modérée : le retrait est diminué, la porosité est réduite et la masse volumique est plus faible ; seule une perte de masse apparaît.

A l'échelle de la paroi, ces modifications structurales vont impacter la tenue au feu. Bien que la capacité de stockage en eau du système soit fortement diminuée augmentant la vitesse de propagation des fronts de déshydratation, la diminution de la conductivité thermique par la présence de fumée de silice va permettre de maintenir un niveau de température relativement faible au voisinage de la face froide. Celle-ci ne dépasse pas les 100°C après 4h d'essai. Sur le plan structural, les mécanismes de retrait-gonflement sont diminués, tout comme l'évolution de la porosité et de la masse volumique. Les évolutions structurales étant moins traumatisantes pour la structure, il est probable que l'endommagement mécanique par rupture en traction apparaisse à plus haute température à la face exposée. De plus, la cinétique d'ouverture de fissures est modifiée ; après 4h d'essai aucune fissure traversante n'est observée, le panneau conserve son intégrité mécanique.

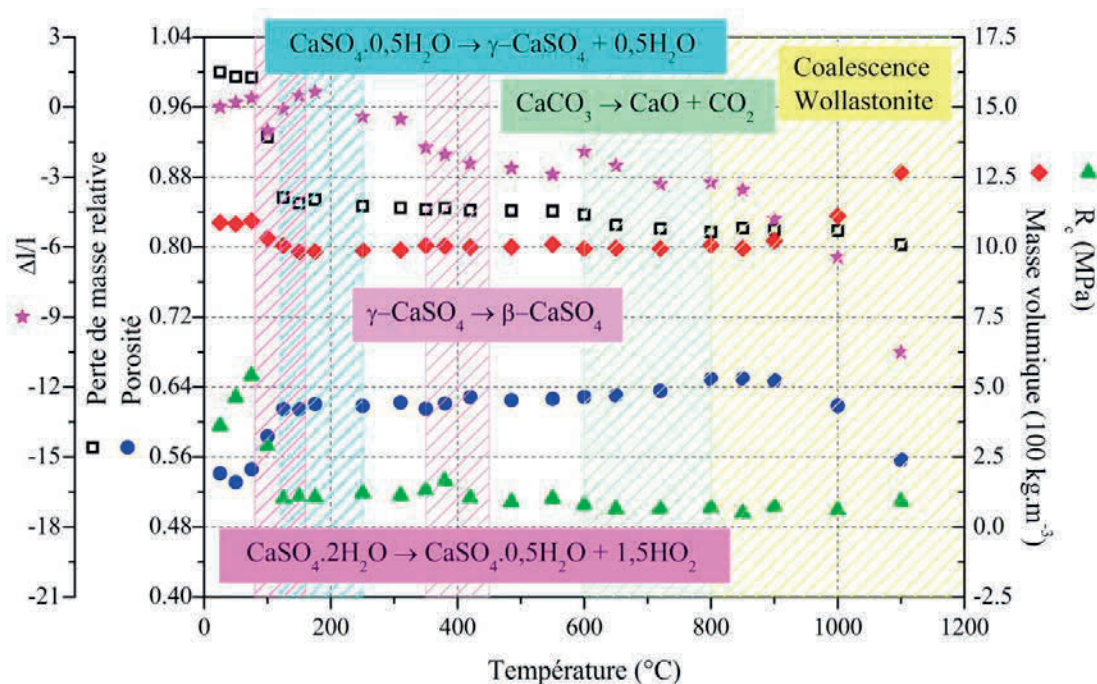


Figure 2 : Evolution des variations dimensionnelles, massiques, de la porosité, de la masse volumique et de la résistance en compression en fonction de la température pour un mélange de plâtre pris et de fumée de silice (Rapport massique F2S/P = 0,30 et taux de gâchage E/(P+F2S) = 0,65). Les intervalles de températures des réactions chimiques identifiés à la micro-échelle sont également représentés.

A cours terme, les améliorations qui seront apportées au banc de chauffe à la macro-échelle permettront de finaliser l'identification de la conductivité thermique des matériaux pour un large intervalle de températures. Les algorithmes de résolutions des échanges aux interfaces sont en cours de développement.

Sous chargement thermique, les mécanismes de retrait-gonflement semblent affecter de manière non négligeable les panneaux de plâtre en particulier de faibles épaisseurs. Pour étayer ce point des essais sur des plans plus minces sont envisagés ainsi qu'une étude des relevés topographiques de la face non exposée.

Les premiers résultats obtenus par RMN corroborent ceux obtenus à l'aide des techniques de mesures usuelles ATG, ATD, DRX et ce en travaillant en milieu ambiant. Cette technique est prometteuse, actuellement des mesures sont en cours, celles-ci pourraient notamment permettre de dimensionner le milieu poreux de manière non destructive.

Enfin, les travaux peuvent s'orienter vers la caractérisation de matériaux plus complexes : multicouches, à profil de porosité contrôlé et variable, fibrés, ... nécessitant de transposer le protocole de caractérisation dans son intégralité : caractérisation de la microstructure, étude de la structuration et tests à l'échelle de la structure.

Références bibliographiques

- [1] G. Benhamou, *Le plâtre*, J-B Baillière ed., 1981.
- [2] J. Costes, *Le plâtre traditionnel et moderne*, Eyrolles ed., 1974.
- [3] D. Daligand, "Plâtre," *Technique de l'ingénieur*, vol. Traité de Construction, 2002.
- [4] M. Papadakis, and M. Vénuat, *Industrie de la chaux, du ciment et du plâtre*, Dunod ed., 1970.
- [5] J.-L. Vignes, H. Essaddam, and D. Daligand, "Une vie de plâtre," *Bulletin de l'union des physiciens*, vol. 91, no. 790, pp. 145-164, 1997.
- [6] P. F. Schofield, C. C. Wilson, K. S. Knight *et al.*, "Temperature related structural variation of the hydrous components in gypsum," *Zeitschrift Fur Kristallographie*, vol. 215, no. 12, pp. 707-710, 2000.
- [7] P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni *et al.*, "The monoclinic I structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)," *European Journal of Mineralogy*, vol. 13, no. 5, pp. 985-993, Sep-Oct, 2001.
- [8] G. A. Lager, T. Armbruster, F. J. Rotella *et al.*, "A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$," *American Mineralogist*, vol. 69, no. 9-10, pp. 910-919, 1984.
- [9] A. Kirfel, and G. Will, "Charge-density in Anhydrite, CaSO_4 . 2. Static deformation density distributions from a multipole refinement," *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, vol. 37, no. 3, pp. 525-532, 1981.
- [10] F. Wirsching, "Calcium Sulfate," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [11] C. Bezou, "Etudes des caractéristiques cristallographiques, thermodynamiques et microstructurales des produits de déshydratation du gypse," Thèse de doctorat, U R des Sciences et Techniques, Université de Bourgogne 1991.
- [12] W. Abriel, K. Reisdorf, and J. Pannetier, "Dehydration reactions of gypsum: a neutron and X-ray diffraction study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 85, no. 1, pp. 23-30, 1990.
- [13] W. Abriel, "Calcium-sulfate subhydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$," *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, vol. 39, no. AUG, pp. 956-958, 1983.
- [14] N. N. Bushuev, and V. M. Borisov, "X-ray diffraction investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 27, no. 3, pp. 341-347, 1982.
- [15] S. Follner, A. Wolter, K. Helming *et al.*, "On the real structure of gypsum crystals," *Crystal Research and Technology*, vol. 37, no. 2-3, pp. 207-218, 2002.
- [16] S. Follner, A. Wolter, A. Preusser *et al.*, "The setting behaviour of α - and β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a function of crystal structure and morphology," *Crystal Research and Technology*, vol. 37, no. 10, pp. 1075-1087, 2003.
- [17] R. J. Morris, "X-ray diffraction identification of alpha- and beta-forms of calcium sulphate hemihydrate" *Nature*, vol. 198, no. 4887, pp. 1298-1299, 1963.
- [18] P. Coquard, "Résistance mécanique des plâtres secs et humides," Thèse de doctorat, Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, 1992.
- [19] S. Meille, "Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure," Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 001.

- [20] A. J. Leary, and J. Williamson, "The setting of gypsum plaster Part I the hydration of calcium sulphate hemihydrate," *Journal of materials science*, vol. 29, pp. 5279-5284, 1994.
- [21] P. Ballirano, and E. Melis, "The thermal behaviour of γ -CaSO₄," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 36, no. 6, pp. 319-327, Jun, 2009.
- [22] A. Kirfel, and G. Will, "Charge-density in anhydrite, CaSO₄, from X-ray and neutron-diffraction measurements," *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, vol. 36, no. DEC, pp. 2881-2890, 1980.
- [23] A. Kirfel, and G. Will, "Dynamic and static deformation densities in the anhydrite CaSO₄," *Zeitschrift Fur Kristallographie*, vol. 156, no. 1-2, pp. 71-73, 1981.
- [24] P. Ballirano, and E. Melis, "Thermal behaviour of β -anhydrite CaSO₄ to 1, 6 K," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 34, no. 10, pp. 699-704, Dec, 2007.
- [25] H. Le Chatelier, "Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, vol. 96, no. 11, pp. 715, 1883.
- [26] M. Murat, and M. Boucault, "Sulfates de calcium et matériaux dérivés," in *Colloques Internationaux de la RILEM*, Saint Rémy les Chevreuses, France, 1977.
- [27] H. Jaffel, J. P. Korb, J. P. Ndobu-Epoy *et al.*, "Multi-scale approach continuously relating the microstructure and the macroscopic mechanical properties of plaster pastes during their settings," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 18401-18407, 2006.
- [28] H. Jaffel, J. P. Korb, J. P. Ndobu-Epoy *et al.*, "Probing microstructure evolution during the hardening of gypsum by proton NMR relaxometry," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 14, pp. 7385-7391, Apr, 2006.
- [29] I. Reznik, J., J. Ganor, C. Gruber *et al.*, "Towards the establishment of a general rate law for gypsum nucleation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 85, pp. 75-87, 2012.
- [30] Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, "Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process," *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 3149-3157, 2011.
- [31] L. Amathieu, "Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtre pris.," Thèse de doctorat, faculté des sciences et techniques Saint Jérôme, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III 1985.
- [32] C. d. M. P. Correia, and M. J. de Souza, "Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates," *Materials Research*, vol. 12, no. 1, pp. 95-99, 2009.
- [33] H. Andrews, "The effect of water content of the strength of calcium sulphate plaster product," *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 65, no. 5, pp. 15-128, 1946.
- [34] Lafarge Coppée Recherche, "Communication personnelle."
- [35] I. Soroka, and P. J. Sereda, "Interrelation of Hardness, Modulus of Elasticity, and Porosity in Various Gypsum Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, no. 6, pp. 337-340, 1967.
- [36] K. K. Phani, "Young's modulus porosity relation in gypsum systems," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 65, pp. 1584-1586, 1986.
- [37] V. M. Röbler, and I. Odler, *Zement kalk gips*, vol. 2, 1989.
- [38] A. Gmouh, S. Eve, A. Samdi *et al.*, "Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains: microstructural and mechanical investigations," *Materials Science and Engineering*, vol. A352, pp. 325-332, 2003.

- [39] J. éjéan, "Développement de liants et de composites minéraux : application à la protection incendie," Génie civil et physico-chimique des matériaux, INSA de Rennes, Rennes, 2003.
- [40] A. Ciudad, A. M. Lacasta, L. Haurie *et al.*, "Improvement of passive fire protection in a gypsum panel by adding inorganic fillers: Experiment and theory," *Applied Thermal Engineering*, vol. 31, no. 17-18, pp. 3971-3978, Dec, 2011.
- [41] J. éjéan, "Développement et caractérisation de matériaux destinés à la protection incendie," in *Rencontres universitaires de Génie Civil*, 00 , pp. 155 -162.
- [42] C. Baux, C. Lanos, Y. Mélinge *et al.*, "Les produits minéraux utilisés en protection incendie face aux nouvelles réglementations " *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 321-338, 2005.
- [43] *EN 520 : Gypsum plasterboards - Definitions, Requirements and Test Methods.*, 2004.
- [44] *NF EN 1991-1-2 Eurocode 1 : Actions sur les structures Partie1-2: Actions générales — Actions sur les structures exposées au feu*, 2003.
- [45] *NF EN 13501-1+A1 Classement au feu des produits et éléments de construction - Partie 1 : classement à partir des données d'essais de réaction au feu*, 2003.
- [46] R. Fusilier, J. M. Van Cauwenberghe, and S. Etheve, *SSIAP 1 Formation des agents de services de sécurité incendie et d'assistance à personne*, France Sélection ed., 2012.
- [47] C. Lemaitre, *Les propriétés physico-chimiques des matériaux de construction*, Groupe Eyrolles ed., 2012.
- [48] Y. Mélinge, C. Lanos, K. S. Nguyen *et al.*, "One-Dimensional-Time Study of the Dehydration of Plasterboards Under Standard Fire Condition (ISO 834): Thermo-Chemical Analysis," *Journal of Fire Sciences*, vol. 29, no. 4, pp. 299-316, 2010.
- [49] S. L. Manzello, R. G. Gann, S. R. Kukuck *et al.*, "Influence of gypsum board type (X or C) on real fire performance of partition assemblies," *Fire and materials*, vol. 31, no. 7, pp. 425-442, Nov, 2007.
- [50] Y. Melinge, K. S. Nguyen, and C. Lanos, "Experimental study of thermo-chemical behaviour of gypsum based material under standard ISO 4 fire condition," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 14, no. 5, pp. 561-577, 2010.
- [51] K.-S. Nguyen, "Comportement thermo-chimique de matériaux : application à la protection incendie," Thèse de doctorat, INSA de Rennes, 00 .
- [52] R. Guobys, V. Vekteris, and V. Moksin, "Investigation and simulation of temperature changes and thermal deformations of multilayered structure with gypsum plate," *Mechanika*, no. 3, pp. 306-310, 2012.
- [53] I. Rahmanian, "Thermal and mechanical properties of gypsum boards and their influences on fire resistance of gypsum board based systems," Thèse de doctorat, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, 2011.
- [54] J. R. Mehaffey, P. Cuerrier, and G. Carisse, "A model for predicting heat transfer through gypsum-board/wood-stud a lls exposed to fire," *Fire and materials*, vol. 18, pp. 297-305, 1994.
- [55] K. Ghazi Wakili, and E. Hugi, " our Types of Gypsum Plaster Boards and their Thermophysical Properties Under ire Condition," *Journal of Fire Sciences*, vol. 27, no. 1, pp. 27-43, Jan, 2009.
- [56] N. Bénichou, and M. A. Sultan, "Thermal properties of light eght-framed construction components at elevated temperatures," *Fire and materials*, vol. 29, pp. 165-179, 2005.
- [57] S. H. Park, S. L. Manzello, D. P. Bentz *et al.*, "Determining thermal properties of gypsum board at elevated temperatures," *Fire and materials*, vol. 34, no. 5, pp. 237-250, 2010.

- [58] S. M. Cramer, O. M. Friday, R. H. White *et al.*, "Mechanical properties of gypsum board at elevated temperatures," in *Fire and materials 00 : th International Conference*, San Fransisco, 2003, pp. 33-42.
- [59] M. A. Sultan, "A Model for Predicting Heat Transfer Through Noninsulate "Unloaded Steel-Stud Gypsum Board Wall Assemblies Exposed to fire"," *Fire Technology*, pp. 239-259, 1996.
- [60] D. Quénard, J.-P. Laurent, and H. Sallée, "Influende de la teneur en eau et de la tempértaure sur les paramètres thermiques du plâtre," *Revue Générale de Thermique Française*, vol. 291, pp. 137-144, 1986.
- [61] S. V. Shepel, K. G. Wakili, and E. Hugi, "Vapor convection in gypsum plasterboard exposed to fire: numerical simulation and validation," *Numerical Heat Transfer Part a-Applications*, vol. 57, no. 12, pp. 911-935, 2010.
- [62] G. H. A. van der Heijden, "NMR imaging of moisture inside heated porous building materials," Thèse de doctorat, Eindoven university of technology, 011.
- [63] P. F. Schofield, K. S. Knight, and I. C. Stretton, "Thermal expansion of gypsum investigated by neutron po de r diffraction," *American Mineralogist*, vol. 81, no. 7-8, pp. 847-851, Jul-Aug, 1996.
- [64] A. N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius *et al.*, " ormation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: Crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 ," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 6, pp. 2124-2132, Mar, 2008.
- [65] S. D. M. Jacques, A. Gonzalez-Saborido, O. Leynaud *et al.*, "Structural evolution during the dehydration of gypsum materials," *Mineralogical Magazine*, vol. 73, no. 3, pp. 421-432, Jun, 2009.
- [66] G. Thomas, "Thermal properties of gypsum plasterboard at high temperatures," *Fire and materials*, vol. 26, pp. 37-45, 2002.
- [67] B. Weber, "Heat transfer mechanisms and models for a gypsum board exposed to fire," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, no. 5-6, pp. 1661-1678, Feb, 2012.
- [68] P. S. Valimbe, V. M. Malhotra, and D. D. Banerjee, "Structural Characteristics and Thermal Stability of GD Scrubber Sludge," *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 1123-1127, 1997.
- [69] G. H. A. van der Heijden, L. Pel, H. P. Huinink *et al.*, "Moisture transport and dehydration in heated gypsum, an NMR study," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 18, pp. 4241-4250, Sep, 2011.
- [70] A. Frangi, V. Schleifer, M. Fontana *et al.*, "Experimental and Numerical Analysis of Gypsum Plasterboards in fire," *Fire Technology*, vol. 46, no. 1, pp. 149-167, Jan, 2010.
- [71] K. Ghazi Wakili, E. Hugi, L. Wullschleger *et al.*, "Gypsum board in fire - Modeling and experimental validation," *Journal of Fire Sciences*, vol. 25, no. 3, pp. 267-282, May, 2007.
- [72] P. Keerthan, and M. Mahendran, "Numerical studies of gypsum plasterboard panels under standard fire conditions," *Fire Safety Journals*, vol. 53, pp. 105-119, 2012.
- [73] D. Kontogeorgos, K. G. Wakili, E. Hugi *et al.*, "Heat and moisture transfer through a steel stud gypsum board assembly exposed to fire," *Construction and Building Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 746-754, Jan, 2012.
- [74] G. Thomas, "Modelling performance of gypsum plasterboard-lined light timber frame a lls using SA IR and TASE ," *Fire and materials*, vol. 34, pp. 385-406, 2010.

- [75] L. Wullschleger, and K. Ghazi Wakili, "Numerical parameter study of the thermal behaviour of a gypsum plaster board at fire temperatures," *Fire and materials*, vol. 32, pp. 103-119, 2008.
- [76] C. N. Ang, and Y. C. Wang, "The effect of a ter movement on specific heat of gypsum plasterboard in heat transfer analysis under natural fire exposure," *Construction and Building Materials*, vol. 18, no. 7, pp. 505-515, Sep, 2004.
- [77] C. N. Ang, and Y. C. Wang, "Effect of moisture transfer on specific heat of gypsum plasterboard at high temperatures," *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 2, pp. 675-686, Feb, 2009.
- [78] S. T. Craft, B. Isgor, G. Hadjisophocleous *et al.*, "Predicting the thermal response of gypsum board subjected to a constant heat flux," *Fire and materials*, vol. 32, no. 6, pp. 333-355, Oct, 2008.
- [79] D. Kontogeorgos, and M.ounti, "Numerical investigation of simultaneous heat and mass transfer mechanisms occurring in a gypsum board exposed to fire conditions," *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, no. 11-12, pp. 1461-1469, Aug, 2010.
- [80] S. L. Manzello, R. G. Gann, S. R. Kukuck *et al.*, "Performance of a non-load-bearing steel stud gypsum board a ll assembly: Experiments and modelling," *Fire and materials*, vol. 31, pp. 297-310, 2007.
- [81] S. V. Shepel, K. G. Wakili, and E. Hugi, "Investigation of heat transfer in gypsum plasterboard exposed to fire for three nominal fire scenarios," *Journal of Fire Sciences*, vol. 30, no. 3, pp. 240-255, May, 2012.
- [82] H. Takeda, "A model to predict fire resistance of non-load bearing wood-stud a lls," *Fire and materials*, vol. 27, pp. 19-39, 2003.
- [83] *Principles of thermal analysis and calorimetry*, 2002.
- [84] M. J. O'Neill, "Measurement of Specific Heat unctions by Differential Scanning Calorimetry," *Analytical Chemistry*, vol. 38, no. 10, pp. 1331-1336, 1966.
- [85] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang *et al.*, "Enthalpy and heat-capacity standard reference material - synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) from 10 to 50 K," *Journal of reasearch of the national bureau of standards*, vol. 87, no. 2, pp. 159-163, 1982.
- [86] *NF P 94-410-3 Roches Essais pour déterminer les propriétés physiques des roches Partie 3 : Détermination de la porosité*, 2001.
- [87] Y. B. Ling, and G. P. Demopoulos, "Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate by reaction of sulfuric acid ith lime," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 4, pp. 715-724, Feb, 2005.
- [88] H. Bian, "Etude expérimentale de l'endommagement de B UHP sous sollicitations physique, chimique et mécanique," Thèse de doctorat, INSA de Rennes, 2009.
- [89] J. Vieillefon, "Contribution à lamélioration de l'étude analytique des sols gypseux," *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, vol. 17, no. 3, pp. 195-223, 1979.
- [90] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin *et al.*, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Noyes Publications ed.: William Andrew publishing, 2003.
- [91] D. A. Kontogeorgos, and M. A.ounti, "Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures," *Thermochimica Acta*, vol. 529, pp. 6-13, Feb, 2012.
- [92] M. H. Levitt, *Spin dynamics Basics of nuclear magnetic resonance*, wiley ed., 2008.
- [93] A. K. Galwey, and M. E. Brown, "Kinetic background to thermal analysis and calorimetry," *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, pp. 147-224: Elsevier, 2002.
- [94] A. Kha a m, and D. R. lanagan, "Solid-state kinetic models: Basics and mathematical foudamentals," *The journal of physical chemistry B*, vol. 110, no. 35, 2006.

- [95] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado *et al.*, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochimica Acta*, vol. 520, no. 1-2, pp. 1-19, Jun, 2011.
- [96] M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin *et al.*, "Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results," *Thermochimica Acta*, vol. 355, no. 1-2, pp. 125-143, Jul, 2000.
- [97] D. A. Kontogeorgos, and M. A.ounti, "Gypsum board dehydration kinetics at autogenous ater vapour partial pressure," *Thermochimica Acta*, vol. 545, pp. 141-147, Oct, 2012.
- [98] W. B. Lou, B. H. Guan, and Z. B. Wu, "Dehydration behavior of GD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 104, no. 2, pp. 661-669, May, 2011.
- [99] D. atu, "Kinetics of gypsum dehydration," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 65, no. 1, pp. 213-220, 2001.
- [100] C. A. Strydom, D. L. HudsonLamb, J. H. Potgieter *et al.*, "The thermal dehydration of synthetic gypsum," *Thermochimica Acta*, vol. 269, pp. 631-638, 1995.
- [101] D. L. Hudson-Lamb, C. A. Strydom, and J. H. Potgieter, "The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum)," *Thermochimica Acta*, vol. 283, pp. 483-492, Jul, 1996.
- [102] . Paulik, J. Paulik, and M. Arnold, "Thermal-decomposition of gypsum," *Thermochimica Acta*, vol. 200, pp. 195-204, Jul, 1992.
- [103] H. G. McAdie, "Effect of a ter vapor upon dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, vol. 42, no. 4, pp. 792-&, 1964.
- [104] E.-M. Sipple, P. Bracconi, P. Dufour *et al.*, "Microstructural modifications resultind from the dehydration of gypsum," *Solid State Ionics*, vol. 141-142, pp. 447-454, 2001.
- [105] E.-M. Sipple, P. Bracconi, P. Dufour *et al.*, "Electronic microdiffraction study of structural modifications resulting from the dehydration of gypsum. Prediction of the microstructure of resulting pseudomorphs," *Solid State Ionics*, vol. 141-142, pp. 455-461, 2001.
- [106] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen *et al.*, *Traité des matériaux 16 Céramiques et Verres Principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes ed., 2005.
- [107] J. Fejean, C. Lanos, Y. Melinge *et al.*, "Behaviour of fire-proofing materials containing gypsum, modifications induced by incorporation of inert filler," *Chemical Engineering Research & Design*, vol. 81, no. A9, pp. 1230-1236, Oct, 2003.
- [108] C. Baux, Y. Melinge, C. Lanos *et al.*, "Enhanced gypsum panels for fire protection," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 20, no. 1, pp. 71-77, Jan, 2008.
- [109] M. Pa la k, and Z. Niedź ie dzki, "Dilatometric studies of plaster sandmix in ra and heat treated state," *Archives of Foundry Engineering*, vol. 8, no. 3, pp. 145-148, 2008.
- [110] W. M. N. Nour, A. A. Mostafa, and D. M. Ibrahim, "Recycled a stes as precursor for synthesizing ollastoni te," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 101-105, 2008.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie

Nom Prénom de l'auteur : ROJO AMANDINE

Membres du jury :

- Monsieur BOUGEARD Daniel
- Monsieur GUILLOU Olivier
- Monsieur NOUMOWE Albert
- Monsieur MELINGE Yannick
- Monsieur BURLION Nicolas
- Monsieur GUILLAUMAT Laurent

Président du jury : *Guillaumat Laurent*

Date de la soutenance : 04 Octobre 2013

Reproduction de la these soutenue

- ☒ Thèse pouvant être reproduite en l'état
☐ Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 04 Octobre 2013

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI

